

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Producción de los radionucleidos de fisión : molibdeno-99,
yodo-131, xenon-133**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Dolores Carrillo Dorado

DIRECTOR:

Miguel Barrachina Gómez

Madrid, 2015

TP
1980
089

María Dolores Carrillo Dorado



X - 53.042

PRODUCCION DE LOS RADIONUCLEIDOS DE FISION MOLIBDENO-99,
YODO-131 XENON-133

Departamento de Físico-Química de Productos Industriales
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. N^o 85/83

© **María Dolores Carrillo Dorado**
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-9860-1983

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

**PRODUCCION DE LOS RADIONUCLEIDOS
DE FISION
MOLIBDENO-99, YODO-131 y XENON-133**

MEMORIA

presentada por

M.º DOLORES CARRILLO DORADO

para optar al Grado de Doctor
en Ciencias Químicas

JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR

MADRID, ENERO 1982

El trabajo expuesto en la presente Memoria ha sido realizado en su totalidad en la División de Isótopos de la Junta de Energía Nuclear.

Quiero expresar aquí mi agradecimiento:

Al Dr. D. Miguel Barrachina Gómez, director de esta Tesis, sin cuya extraordinaria labor de dirección, ayuda y estímulo, no hubiera sido posible la realización y redacción de este trabajo.

Al Profesor Dr. D. Luís Gutiérrez Jodra por la presentación de esta Tesis.

A la Dra. D^a Matilde Ropero González por su constante ayuda y aliento para seguir adelante.

Al Instituto de Estudios Nucleares y al Ministerio de Educación (Dirección General de Política Científica) por la ayuda facilitada.

Finalmente a todas aquellas personas que en una u otra forma me han prestado su colaboración. Algunas quedan citadas en el lugar oportuno de esta Memoria y, porque su elevado número hace imposible que la relación sea completa, su omisión no significa que las haya olvidado.

A MIS PADRES Y HERMANA

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION.....	1
2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	12
2.1. <u>Aspectos radioquímicos</u>	12
2.1.1. Datos nucleares.....	13
2.1.2. Métodos de producción.....	21
2.1.2.1. De molibdeno-99.....	22
2.1.2.2. De yodo-131.....	31
2.1.2.3. De xenón-133.....	33
2.2. <u>Aspectos fisico-químicos</u>	39
2.2.1. Propiedades de los fluoruros de uranio (IV).....	40
2.2.2. Reacciones heterogéneas sólido-líquido.....	45
2.2.3. Adsorción.....	46
2.3. <u>Cálculos teóricos</u>	50
2.3.1. Acumulación de productos de fisión.....	51
2.3.2. Producción de plutonio-239.....	55
2.3.3. Blindaje contra las radiaciones...	56
2.4. <u>Aspectos relacionados con la Protección Radiológica</u>	63
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	68
3.1. <u>Metodología</u>	69
3.1.1. Reactivos, productos y equipos....	69

	<u>Página</u>
3.1.2. Métodos radiométricos.....	71
3.1.3. Procedimiento operativo.....	78
3.2. <u>Resultados</u>	85
3.2.1. Proceso de ataque-filtración.....	85
3.2.1.1. Fraccionamiento de nucleidos.....	85
3.2.1.2. Rendimiento del molibdeno-99.....	90
3.2.1.2.a. Influencia del porta- dor de molibdeno.....	90
3.2.1.2.b. Influencia de la con- centración de álcali..	92
3.2.1.2.c. Influencia del conteni- do en óxido de uranio.	95
3.2.1.2.d. Influencia del tiempo de reacción.....	95
3.2.1.2.e. Ensayos de adsorción con trazador.....	97
3.2.1.3. Rendimiento del yodo-131.....	101
3.2.1.4. Rendimiento del xenón-133.....	101
3.2.1.5. Principales contaminantes.....	102
3.2.1.5.a. Fase gaseosa.....	103
3.2.1.5.b. Fase líquida de filtra- ción.....	103
3.2.2. Proceso de adsorción en columna de plata..	106
3.2.2.1. Fraccionamiento de nucleidos.....	106
3.2.2.2. Rendimiento de adsorción del yodo	109
3.2.2.3. Rendimiento de elución del yodo..	109
3.2.2.4. Principales contaminantes.....	112

	<u>Página</u>
3.2.2.4.a. Efluyente.....	112
3.2.2.4.b. Eluido.....	112
3.2.3. Procesos de purificación.....	113
3.2.3.1. Purificación del molibdeno-99....	113
3.2.3.1.a. Precipitación con alfa benzoil oxima.....	114
3.2.3.1.b. Adsorción en columna de alúmina.....	116
3.2.3.2. Purificación del yodo-131.....	117
3.2.3.2.a. Evolución temporal du- rante el almacenamien- to.....	119
3.2.3.2.b. Destilación del yodo- 131.....	121
3.2.3.3. Purificación del xenón-133.....	121
3.2.3.3.a. Evolución temporal....	122
3.2.3.3.b. Eliminación de los ga- ses permanentes.....	124
3.2.4. Rendimientos globales de recuperación de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133.....	124
4. DISCUSION DE RESULTADOS.....	127
4.1. <u>Proceso de ataque-filtración</u>	129
4.2. <u>Proceso de adsorción en columna de plata</u>	138
4.3. <u>Procesos de purificación</u>	141
4.3.1. Purificación de molibdeno-99.....	141
4.3.2. Purificación de yodo-131.....	143
4.3.3. Purificación de xenón-133.....	144

	<u>Página</u>
4.4. <u>Viabilidad del procedimiento operativo</u>	146
5. BASES DE DISEÑO DEL PROCESO PILOTO.....	149
5.1. <u>Irradiación</u>	151
5.1.1. Diseño de la cápsula.....	152
5.1.2. Inducción de actividad.....	156
5.1.3. Blindaje de transporte.....	170
5.2. <u>Instalación MOIXE</u>	177
5.2.1. Celda MOIXE-1.....	180
5.2.2. Celda MOIXE-2.....	185
5.2.3. Celda MOIXE-3.....	190
5.2.4. Celda MOIXE-4.....	195
5.2.5. Correspondencia entre el proceso piloto e industrial.....	200
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	205
7. BIBLIOGRAFIA.....	213

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

Los isótopos radiactivos son, hoy en día, importantes herramientas auxiliares en multitud de campos científicos y técnicos destinados a satisfacer las necesidades básicas del hombre. Destaca, entre todos ellos, el beneficio social conseguido en la Medicina Nuclear con el uso de los radisótopos como trazadores o como fuentes de radiación, al hacer posible la visualización funcional de los órganos o la determinación de niveles hormonales hasta ahora indetectables.

Hasta hace algunos años el yodo-131 era el radionucleido de uso más extendido en la diagnosis "in vivo" (estudios tiroideos, hepáticos, renales, hematológicos, oncológicos, etc.); en la actualidad, sin embargo, el consumo más destacado corresponde al tecnecio-99m, cuyo comportamiento químico y biológico, como ión pertechnato, es similar al del ión yoduro, presentando la ventaja de suministrar al paciente una tasa de dosis sensiblemente inferior, a causa de su corto periodo de semidesintegración (6 horas) y su carácter de emisor gamma puro (fotones de 140 kev).

El empleo de tecnecio-99m permite la realización de diagnosis similares a las señaladas para el yodo-131, pudiéndose aplicar, además, en estudios repetitivos, sin que por ello la tasa de dosis recibida por el paciente

deje de mantenerse dentro de niveles aceptables. Por su corto periodo de semidesintegración, se suministra a los centros hospitalarios en forma de generadores de molibdeno-99/tecnecio-99m, siendo la manera más generalizada de separar el tecnecio-99m de su predecesor, el molibdeno-99, el empleo de una columna de adsorción en donde éste se retiene, mientras que aquél puede ser eluido, repetidas veces, a medida que se va formando.

Por lo que respecta al xenón-133, su mayor consumo se produce también en el campo de la diagnosis médica, en forma gaseosa para estudios de perfusión pulmonar y en solución isotónica salina para la evaluación del flujo sanguíneo en diversos órganos y tejidos. La idoneidad de su empleo en Medicina Nuclear se fundamenta tanto en su inercia química como en su corto periodo biológico, del orden de minutos, lo que, unido a la baja energía de su radiación X y gamma, se traduce en que la dosis equivalente absorbida por el paciente sea pequeña.

El consumo español de los radisótopos objeto de este estudio fué, durante el año 1979, de 400 curios de molibdeno-99, 85 curios de yodo-131 y 5 curios de xenón-133, lo que representó un valor total para los radiofarmacos conteniendo estos radionucleidos de 73, 35 y 1 millón de pesetas, respectivamente. De estos valores se desprende que la obtención de estos radisótopos, median

te un procedimiento único, debe asentarse fundamentalmente en base al molibdeno-99, considerándose el yodo-131 y xenón-133 como sendas producciones adicionales que contribuyen a aumentar la rentabilidad del proceso global.

Las producciones de molibdeno-99 y de yodo-131 pueden efectuarse por activación neutrónica del nucleido correspondiente o por separación de los productos de fisión del uranio o plutonio irradiados. Para la obtención de xenón-133, sólo es posible aplicar la técnica de fisión.

En orden a lo dicho, la producción de molibdeno-99 por activación neutrónica se efectúa mediante irradiación de molibdeno-98 con neutrones térmicos. El molibdeno-99, así obtenido, es de baja actividad específica por ser isotópico con el material irradiado. La actividad total inducida es también pequeña, debido a la baja sección eficaz del molibdeno-98 en este proceso nuclear (0,51 barnios), y a su moderada abundancia isotópica en el molibdeno natural (23,75 %).

Si bien existen otros procedimientos para paliar las desventajas del método de activación (blancos enriquecidos en molibdeno-98 y/o reactores de alto flujo neutrónico), en general, el molibdeno-99 que se obtiene es inadecuado para la carga de generadores, ya que el material ideal para ello es el molibdeno-99 libre de portador. Dado que, por activación, en ningún caso puede obtenerse un

producto de esta calidad, el tecnecio-99m que actualmente se emplea en Medicina Nuclear procede, casi siempre, de molibdeno-99 obtenido por fisión. De hecho, por esta vía no hay problema alguno en la obtención de este radio nucleido en abundancia suficiente para cubrir la demanda del mismo siendo, además, de la calidad isotópica requerida, esto es, libre de portador.

Naturalmente, la vía de fisión tiene sus pros y sus contras; aparte de las ventajas anteriormente señaladas, su utilización posibilita el empleo de materiales enriquecidos en uranio-235, por lo que, con una pequeña masa de blanco de irradiación pueden obtenerse actividades elevadas de molibdeno-99, dependiendo del flujo neutrónico del reactor. Ahora bien, en el proceso de fisión se generan del orden de 250 radionucleidos, pertenecientes al tercio central de los elementos de la tabla periódica; quiere decirse con ello, que la separación del molibdeno-99 del resto de los productos de fisión y del blanco no consumido requiere el empleo de procedimientos, que garanticen valores elevados para los factores de descontaminación del molibdeno-99 con relación al resto de los radionucleidos presentes. Por otro lado, la elevada actividad de los productos de fisión recién formados obliga a la realización de todas las operaciones de que consta el método bajo la protección de grandes espesores de blindaje y con el auxilio de un sistema de ventilación

que impida, en todo momento, la superación de las concentraciones máximas admisibles en aire de los distintos radionucleidos, especialmente los más volátiles (yodo y gases nobles de fisión). Todo ello implica, en la práctica, el cumplimiento de toda una serie de condicionantes impuestos por la normativa vigente de Protección Radiológica.

Merece especial mención la problemática que plantean los residuos radiactivos originados en la producción de molibdeno-99 por la vía de fisión. Por un lado, se tienen los radionucleidos de interés que deben ser recuperados con buen rendimiento y elevada pureza, por ser el objetivo primordial del método en cuestión, pero, con la separación de estos radionucleidos no se alivia en gran manera el problema de los residuos radiactivos creados por los restantes radionucleidos. En primer lugar es necesario proceder a la recuperación del uranio-235 no consumido, por ser un material valioso y estar sujeto, por lo general, a control de salvaguardias. El procedimiento de recuperación que se elija para el uranio-235 debe contemplar también la existencia del plutonio-239 formado por activación neutrónica del uranio-238, caso de existir este radionucleido en el blanco, ya que si el plutonio-239 formara parte de los residuos radiactivos junto con los productos de fisión, el tratamiento de éstos merecería especial consideración, debido al largo periodo de desinte-

gración de este radionucleido (24.400 años). Por cuanto a los productos de fisión se refiere, éstos deberán confinar se temporalmente hasta que sean acondicionados para su almacenamiento definitivo.

En resumen, la gestión de los residuos radiactivos generados en la producción de molibdeno-99 de fisión plantea, salvo una cuestión de escala, los mismos problemas que la reelaboración de los combustibles irradiados.

La utilización de blancos enriquecidos de uranio-235 para la producción de molibdeno-99 plantea también problemas asociados al proceso de irradiación, debido al elevado valor de la sección eficaz de absorción neutrónica de este nucleido (680 barnios); estos problemas son, concretamente, la depresión del flujo neutrónico y la elevada densidad de potencia térmica generada en el blanco, lo que obliga a un diseño especial de las cápsulas que le contienen y a su refrigeración durante la irradiación.

A pesar de todo lo dicho anteriormente hay que reafirmar una vez más que el proceso de fisión, para la producción de molibdeno-99, es la única vía posible para alcanzar los niveles de actividad, total y específica, requeridos.

Concluida la etapa de irradiación del blanco de uranio, el proceso continua con el ataque químico de éste para proceder a la separación de los radionucleidos. A tal

fin existen dos métodos: los secos, que se apoyan en la di fusión térmica y volatilización y, los húmedos, consistentes en la disolución ácida o básica del material irradiado.

Los procedimientos basados en la difusión térmica y volatilización padecen las desventajas de que el molibdeno obtenido está fuertemente contaminado con otros productos de fisión, y de que la temperatura de trabajo sea muy elevada (del orden de los 950°C), por lo que se requieren mate riales y equipos no convencionales, a la vez que grandes precauciones relativas a la estanqueidad de los recintos de trabajo.

El tratamiento por vía húmeda mediante una solución ácida, requiere la purificación del molibdeno-99 por alguna de estas técnicas; precipitación, adsorción o, menos fre cuentemente, extracción.

El hecho de que la disolución contenga, junto con el molibdeno, la totalidad de los productos de fisión, así como el uranio residual y el neptunio y plutonio formados, hace que las condiciones de descontaminación exigibles, de ban ser muy severas, fundamentalmente en lo que se refiere a los radisótopos del telurio, rutenio, estroncio, zirconio y niobio. No debe olvidarse que el destino final del tecne cio-99m es la diagnosis "in vivo" y que las garantías de pureza radionucleídica para el molibdeno-99 son muy exigen tes. El ataque ácido del blanco irradiado aumenta conside-

rablemente los riesgos de contaminación ambiental, por volatilización, lo que obliga a desarrollar complicados sistemas de ventilación a fin de retener los radisótopos volátiles que pudieran liberarse.

Los procedimientos existentes en la actualidad basados en el ataque alcalino del material irradiado presentan, fundamentalmente, dos problemas: uno, la formación de hidrógeno (especialmente en el caso de blancos constituidos por aleaciones de uranio-aluminio) y la volatilización de los radisótopos de fisión del yodo en el momento en que se proceda a la acidificación de la disolución de ataque, con todos los riesgos de contaminación que ello implica.

Todos estos inconvenientes se obvian cuando, como en el método desarrollado en la presente investigación, se recurre a una metátesis alcalina del blanco irradiado (un fluoruro de uranio IV), en la que el material fisionable no consumido y la mayor parte de los productos de fisión, de naturaleza catiónica, quedan retenidos en la fase sólida que se origina en el ataque (hidróxido de uranio IV), mientras que solo aquellos productos de fisión que tienen tendencia a formar aniones, en medio alcalino, como el molibdeno, rutenio, yodo y telurio pasan a la fase líquida de ataque, con lo que por simple filtración se separan de aquellos en una operación que ofrece gran seguridad desde el punto de vista de la Protección Radiológica. Durante la reac

ción de metátesis (transformación del fluoruro en hidróxido) se liberan los gases nobles de fisión, exentos de cualquier otro contaminante radiactivo, lo que permite la recuperación del xenón-133, que es el radionucleido más valioso de ellos.

El hecho de que la metátesis se realice en medio alcalino evita la volatilización de los radioyodos de fisión, con la consiguiente reducción en los problemas de contaminación ambiental originados por los efluentes gaseosos, y la posibilidad de recuperar cuantitativamente el yodo-131 de la solución alcalina mediante su retención en una columna de plata metálica, que es una aportación muy significativa de esta investigación, con lo que quedan resueltos los dos problemas principales de que adolecen los otros procedimientos.

Otra ventaja de gran interés es que la casi totalidad de los residuos radiactivos originados por este procedimiento están constituidos por un residuo sólido de pequeño volumen, conteniendo el material fisionable y la mayor parte de los productos de fisión. Esta característica del método es especialmente positiva a la hora de contemplar la recuperación del material fisionable.

Todo ello es posible gracias a las propiedades de los fluoruros de uranio(IV), seleccionados como blancos de irradiación. En efecto:

- a) Son estables, térmica y radiolíticamente, en la irradiación.
- b) Sufren metátesis en medio alcalino, a la temperatura de ebullición de este medio, en un tiempo aceptable.
- c) El hidróxido insoluble de uranio formado retiene, por coprecipitación o adsorción, la mayoría de los productos de fisión.
- d) En la reacción de metátesis no se producen gases de ningún tipo, a diferencia de otros compuestos de uranio.

En la presente Memoria se describe el estudio experimental realizado en base a los fluoruros de uranio mencionados y se aportan los datos de diseño de la planta piloto correspondiente. Como punto de partida se ha recopilado la información más relevante acerca de los datos, métodos y procedimientos analíticos actualmente empleados en la producción de los radionucleidos objeto del presente estudio. La labor experimental se presenta siguiendo la secuencia de operaciones unitarias de que consta el método elaborado. Los parámetros de diseño de la planta piloto se han obtenido haciendo uso de programas de cálculo adaptados expresamente a este estudio.

Por lo tanto, esta Memoria contiene los datos básicos, científicos y de diseño, que permiten abordar la producción de los radionucleidos molibdeno-99, yodo-131 y xe-

- 11 -

nón-133 para su uso en Medicina Nuclear, sobre la base de un procedimiento único, de rápida ejecución, no contaminante y que podría permitir, en su día, la cobertura de la de manda española de estos radisótopos que, hasta el momento, se satisface, en su mayor parte, por importación.

- - -

11 bis

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2.1. ASPECTOS RADIOQUIMICOS

Como resultado de la fisión térmica del uranio-235 ó del plutonio-239 se producen más de 250 especies radiactivas. El intervalo de números másicos que corresponde a estos productos va de 72 a 160, en el caso de que el blanco de irradiación contenga uranio-235.

El rendimiento del proceso de fisión, para un nucleido determinado, viene definido por la probabilidad de que aparezca en una fisión. Dicho rendimiento es función de la naturaleza del material fisil y del espectro energético de los neutrones.

Como consecuencia de la fisión aparecen los fragmentos primarios de fisión, que encabezan las denominadas series o cadenas isobáricas, las cuales pueden incluir hasta seis decaimientos beta menos antes de que se obtenga un nucleido estable.

Además de los nucleidos generados en la fisión o durante el proceso posterior de desintegración radiactiva, se originan otros a consecuencia de la captura neutrónica sobre dichos nucleidos y, fundamentalmente, en el uranio-238 cuando el material utilizado como blanco es un compuesto o aleación de uranio natural o enriquecido en el isótopo de masa-235 en una proporción que no alcanza el 100 %.

El estudio radioquímico desarrollado en esta Memoria ha hecho necesaria la utilización de una gran cantidad de datos nucleares, algunos de los cuales, por su especial relevancia, serán presentados en los apartados que siguen, renunciando a hacer una aportación completa de todos los empleados por resultar demasiado extensa. En todo caso, se referenciarán, en su momento, las fuentes bibliográficas de donde han sido obtenidos.

Asimismo, y a fin de poder efectuar una valoración del método desarrollado en esta Memoria, se presentarán los procedimientos de producción existentes para los radionucleidos objeto de este estudio.

El procesado químico de la muestra irradiada no concluye con la obtención de los radionucleidos de interés, ya que es necesario recuperar el uranio-235 y plutonio-239 dada su importancia y valor como materiales físiles. La solución a este problema se encuentra en la adopción de alguna de las técnicas desarrolladas para la reelaboración del combustible irradiado; dado que el conocimiento de las mismas es, hoy en día, de dominio general, no se ha considerado necesario hacer una revisión bibliográfica al respecto.

2.1.1. Datos nucleares

En este apartado se hace una presentación de aquellos datos nucleares que sirven para definir el comportamiento temporal y emisor (naturaleza, energía e intensi

dad de las partículas emitidas) de los radionucleidos de interés, así como de aquéllos que les acompañan o juegan un papel preponderante en los distintos procesos radioquímicos que se han seguido (véase Tabla 2.1).

La estimación de los niveles de acumulación de productos de fisión en la muestra irradiada hace necesaria la utilización de programas de cálculo. Las cadenas isobáricas consideradas, en este caso, son las utilizadas por el modelo matemático (Gumprecht, 1968) del programa que se emplea para el cálculo de la acumulación de productos de fisión (ESDORA III, Gil 1979). A título de ejemplo se presentan en la Fig. 2.1 las correspondientes a los nucleidos de número másico 99, 131 y 133 (★).

La identificación y determinación cuantitativa de un radionucleido en una mezcla compleja de los mismos, como sucede en el caso de los productos de fisión, se efectúa, normalmente, por espectrometría de radiación gamma, que hace uso de los fotones gamma emitidos por el radionucleido; la forma normal de presentación es el espectro gamma (Heath, 1975).

(★) Ha de advertirse que en la notación, que se va a emplear a lo largo de la Memoria, es equivalente la designación de cualquier radionucleido en una de las tres formas que a continuación se utilizan para el molibdeno-99:

$\text{Mo}^{99} = \text{Mo-99} = \text{molibdeno-99}$

TABLA 2.1

Datos nucleares de los radionucleidos de fisión de interés en este estudio

ISOTOPO	Tipos de ra diación que emite (1)	Periodo (2)	Rendimiento de fisión de la cadena (%) (3)	Principales E_{γ} (MeV) e intensidad (%) (4)
Mo-99	β^- , γ	66,7 h	6,14	0.041(2%), 0.181(7%), 0.372(1%), 0.740(12%), 0.780(4%).
I-131	β^- , e^- , γ	8,07 d	2,82	0.080(2,6%), 0.284(5,4%), 0.364(82%), 0.637(6,8%), 0.723(1,6%).
Xe-133	β^- , e^- , γ	5,4 d	6,74	0.081(37%).
Kr-85	β^- , γ	10,76 a	1,32	0.514(0,41%).
Kr-85 m	β^- , e^- , γ	4,5 a	1,32	0.150(74%), 0.305(13%).
Kr-88	β^- , e^- , γ	2,8 h	3,61	0.166(7%), 0.191(35%), 0.85(23%), 1.55(14%), 2.40(35%).
Tc-99	β^-	$2,12 \times 10^5$ a	6,14	no γ
Tc-99 m	e^- , γ	6,04 h	6,14	0.140(90%).

TABLE 2.1 (continuación)

ISOTOPO	Tipos de radiación que emite (1)	Periodo (2)	Rendimiento de fisión de la cadena (%) (3)	Principales E (MeV) e intensidad (%) (4)
Ru-103	β^- , γ	39,4 d	3,04	0.497(88%), 0.610(6%).
Ru-105	β^-	4,44 h	0,963	0.263(6%), 0.317(11%), 0.40(6%), 0.475(20%), 0.67(16%) 0.726(48%).
Ru-106	β^-	366 d	0,391	no
Te-123 m	β^- , e^-	117 d	0,0160	0.159(84%).
Te-125 m	β^- , e^-	58 d	0,0287	0.035(7%), 0.110(0,3%).
Te-127	β^-	9,3 d	0,118	0.058(0,010%), 0.417(0,3%).
Te-127 m	β^- , e^- , β^-	105 d	0,118	0.059(0,19%), 0.089(0,08%).
Te-129 m	β^- , e^-	33 d	0,707	0.69(6%).
Te-131 m	β^- , e^-	30 h	2,82	0.200(8%), 0.336(9%), 0.78(60%), 1.127(13%), 1.206(11%).

TABLA 2.1 (continuación)

ISOTOPO	Tipos de radiación que emite (1)	Periodo (2)	Rendimiento de fisión de la cadena (%) (3)	Principales $\Sigma \gamma$ (MeV) e intensidad (%) (4)
Te-132	β^- , e^- , γ	77,7 h	4,24	0.053(17%), 0.230(90%).
I-129	β^- , e^- , γ	$1,7 \times 10^7$ a	0,707	0.040(9%).
I-132	β^- , γ	2,34 h	4,24	0.773(89%), 0.955(22%), 1.40(14%), 1.99(1,3%).
I-133	β^- , γ	20,9 h	6,74	0.53(90%).
I-135	β^- , γ	6,7 h	6,57	0.86(11%), 1,14(37%), 1,28(34%), 1.72(19%), 1.80(11%).
Xe-131 m	γ , e^-	12,0 d	2,82	0.164(2%).
Xe-133 m	γ , e^-	2,35 d	6,74	0.233(14%).
Xe-135	β^- , e^- , γ	9,19 h	6,57	0.250(91%), 0.61(3%).
Cs-134	β^- , γ	2,05 a	7,71	0.57(23%), 0.605(98%), 1.038(1,0%), 1.365(3,4%).

TABLA 2.1 (continuación)

ISOTOPO	Tipos de radiación que emite (1)	Periodo (2)	Rendimiento de fisión de la cadena (%) (3)	Principales E_{γ} (MeV) e intensidad (%) (4)
Cs-134 m	γ , e^{-} , β^{-}	2,91 h	7,71	0.128(14%).
Cs-135	β^{-}	$2,1 \times 10^6$ a	6,57	no γ
Cs-136	β^{-} , e^{-} , γ	12,9 d	6,22	0.067(11%), 0.16(36%), 0.273(18%), 0.340(53%), 0.818(100%), 1.25(20%).
Cs-137	β^{-} , e^{-} , γ	30,0 a	6,24	0.662(85%).

s - segundos

m - minutos

h - horas

d - días

a - años

(1),(2),(4) - Datos tomados de LEDERER, 1967.

(3) - Datos tomados de CUNINGHAME, 1977.

Núm. de masa	Pend. cad. (%) (1)	Cadena radiactiva (2)
99	6.14	$\text{Zr}^{99} (35\text{s}) \xrightarrow{0.08} \text{Nb}^{99} (2.3\text{m}) \xrightarrow{0.92} \text{Mo}^{99} (66.7\text{h}) \xrightarrow{0.08} \text{Tc}^{99} (2.15 \times 10^5 \text{a}) \xrightarrow{0.08} \text{Ru}^{99} (\text{E})$
131	2.82	$\text{Sn}^{131} (3.4\text{m}) \xrightarrow{0.85} \text{Sb}^{131} (23\text{m}) \xrightarrow{0.15} \text{Te}^{131} (30\text{h}) \xrightarrow{0.08} \text{I}^{131} (8.05\text{d}) \xrightarrow{0.08} \text{Xe}^{131\text{m}} (12\text{d})$ $\text{Sb}^{131} (23\text{m}) \xrightarrow{0.85} \text{Te}^{131} (24\text{m}) \xrightarrow{0.08} \text{I}^{131} (8.05\text{d}) \xrightarrow{0.92} \text{Xe}^{131} (\text{E})$
133	6.74	$\text{Sb}^{133} (4.1\text{m}) \xrightarrow{0.12} \text{Te}^{133\text{m}} (63\text{m}) \xrightarrow{0.28} \text{I}^{133} (20.8\text{h}) \xrightarrow{0.02} \text{Xe}^{133\text{m}} (2.3\text{d}) \xrightarrow{0.976} \text{Cs}^{133} (5.27\text{d})$ $\text{Sb}^{133} (4.1\text{m}) \xrightarrow{0.28} \text{Te}^{133} (2\text{m}) \xrightarrow{0.976} \text{I}^{133} (20.8\text{h}) \xrightarrow{0.02} \text{Xe}^{133} (\text{E})$

s: segundos, m: minutos, h: horas, d: días, a: años, E: estable

(1) Datos tomados de CUNINGHAM, 1977

(2) Datos tomados de GUMPRECHT, 1968.

Fig. 2.1 - CADENAS ISOBARICAS DE FISION 99, 131 Y 133.

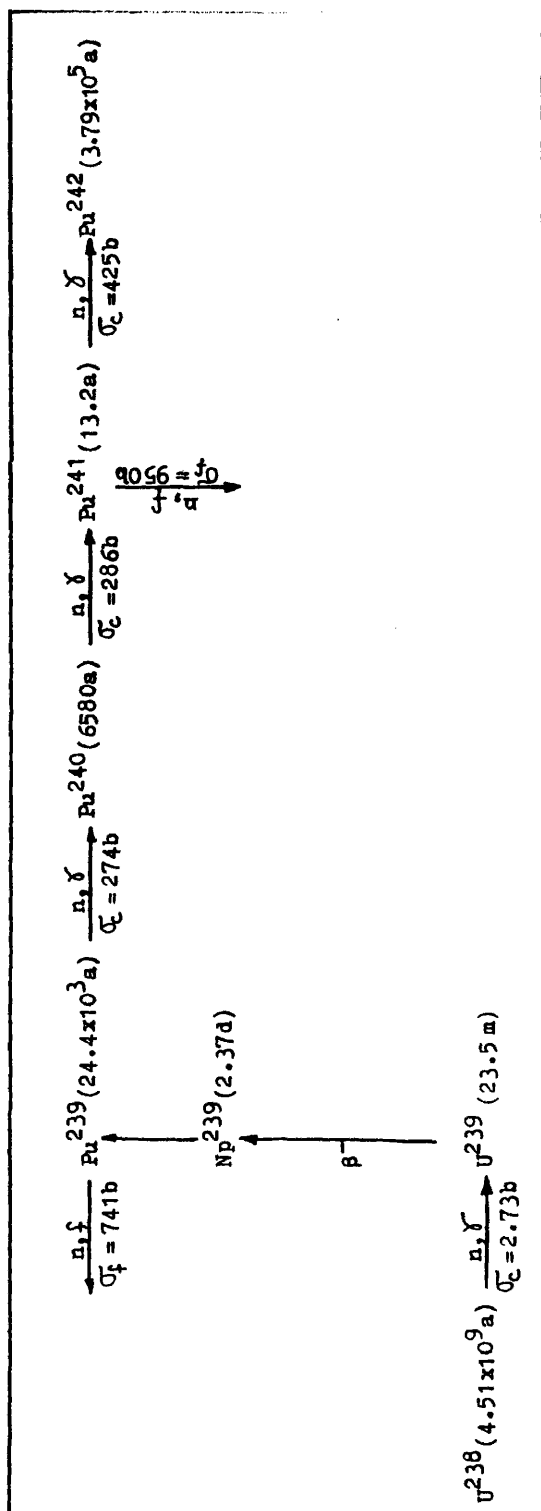


Fig. 2.2 - REACCIONES NUCLEARES GENERADAS A PARTIR DE LA CAPTURA NEUTRONICA EN U-238

La muestra irradiada puede estar constituida además de por un isótopo fisiónable, como uranio-235 ó plutonio-239, por material fértil que por captura neutrónica da origen a una serie de nucleidos, algunos de los cuales son fisiónables también. Las reacciones nucleares que se producen como consecuencia de la activación neutrónica del uranio-238 se recogen en la Fig. 2.2 (Choppin y col., 1980). La importancia de estos procesos depende del grado de enriquecimiento de la muestra, o lo que es lo mismo, de la cantidad de uranio-238 que contenga. De todos los nucleidos que figuran en estas reacciones son, particularmente importantes, el plutonio-239 y el plutonio-241 por ser nucleidos fisiónables. Los valores de las secciones eficaces de captura para neutrones térmicos, así como los periodos que aparecen en la Fig. 2.2 corresponden a los datos facilitados por Lederer (1967), que serán empleados posteriormente en el programa de cálculo que permite estimar el plutonio-239 producido.

2.1.2. Métodos de producción

Por las razones que se han expuesto en la Introducción a esta Memoria, la producción de los tres radionucleidos objeto de este estudio, mediante un procedimiento único, se ha hecho en base al molibdeno-99, por lo que en esta revisión bibliográfica se ha prestado atención a los métodos para yodo-131 y xenón-133, que son consecuencia

del seleccionado para molibdeno-99. Como se ha indicado también allí, mientras el molibdeno-99 y yodo-131 pueden obtenerse por activación neutrónica y fisión, el xenón-133 solo puede ser producido por esta última vía.

En lo que sigue se hará una recapitulación de los métodos existentes para la producción de los tres radionucleidos, haciendo especial hincapié en aquellos directamente relacionados con el desarrollado en esta Memoria.

2.1.2.1. De molibdeno-99

La producción de molibdeno-99 tiene, como objetivo fundamental, la preparación de generadores de tecnecio-99m (Lewis, 1971; Satorie y col., 1971; Smith y col., 1972; Levin y col., 1979). Dichos generadores se componen de una pequeña columna de alúmina (5-10 gramos) en donde el molibdeno-99 se adsorbe (Lavi, 1978), mientras que el tecnecio-99m se extrae "in situ", por elución periódica (Murai y col., 1974), a medida que se va generando. La utilización de la alúmina como soporte (Takahashi y col., 1970) se debe, principalmente, a la posibilidad que ofrece de emplear eluyentes del tecnecio-99m apropiados para su uso clínico.

Dada la pequeña capacidad de retención de la alúmina ($20 \text{ mg Mo}^{6+}/\text{g de alúmina}$), el molibdeno-99 empleado para la carga de generadores debe ser de alta actividad específica, por lo que el ideal para este fin es el libre de portador.

En la preparación de tecnecio-99m deben considerarse las siguientes etapas (Arino, 1971):

1. Obtención de molibdeno-99, que puede llevarse a cabo por:

a) Irradiación de molibdeno-98 con neutrones en un reactor nuclear.



b) Aislamiento del molibdeno-99 a partir de los productos de fisión del uranio-235 ó del plutonio-239.

2. Retención del molibdeno-99 en un medio adecuado y separación del tecnecio-99m que se genera, lo que puede hacerse por:

a) Adsorción del molibdeno sobre una columna y elución del tecnecio.

b) Acumulación del molibdeno en una fase líquida (orgánica o acuosa) y extracción líquido-líquido del tecnecio.

c) Vaporización del Tc_2O_7 sobre MoO_3

Por las razones ya aducidas en la Introducción, la vía de fisión es la única posible para obtener molibdeno-99 de la calidad exigida para su posterior uso biomédico.

Los aspectos fundamentales a considerar en los distintos métodos de producción de molibdeno-99 son:

- a) Naturaleza química e isotópica del blanco de irradiación.
- b) Procedimiento de recuperación del radionucleido de la muestra irradiada.
- c) Tipo de tratamiento químico aplicado para la purificación del mismo.

A tenor de lo dicho el primer aspecto a contemplar es la selección del compuesto químico del nucleido fisionable que se va a emplear como blanco para la irradiación. A este respecto existen en la bibliografía dos tendencias claramente diferenciadas, la de aquéllos que emplean aleaciones de uranio y aluminio ó la de los que utilizan dióxido de uranio, pudiendo ser el uranio, en ambos casos, natural o enriquecido en el isótopo de masa 235 (véase Tabla 2.2).

Tras la irradiación el material blanco debe ser procesado a fin de lograr la recuperación del molibdeno-99; dicha separación puede llevarse a cabo por vía seca o húmeda.

Motojima y col. (1976a) del Instituto de Energía Atómica de Japón, emplean un método por vía seca consistente en una volatilización; para ello convierten el UO_2 irradiado en U_3O_8 por calentamiento en atmósfera de oxígeno. El molibdeno-99 sublima en forma de MoO_3 a $1300^{\circ}C$ bajo vacío, recogién dose sobre un colector de superficie normalmente de platino. El molibdeno-99 depositado se disuelve en una solución de NH_4OH , purificándose mediante un proceso químico adecuado que perm

TABLA 2.2
Métodos radioquímicos de producción de molibdeno-99 en los centros mundiales

BLANCO DE IRRADIA- CION	U natural	Comisión de Energía Ató- mica de AUSTRALIA	Laboratorio Nacional de Brookhaven. EE.UU.	Laboratorio Nacional de Oak Ridge EE.UU.	Instituto de Energía Ató- mica Inshas. EGIPTO	Unión Car- bide Cor- poration. EE.UU.	Inst.de Ra- dioeleman- tas de BELGICA
	U enrique- cido U enr. Al	SI	SI	SI	SI	SI	SI
ATAQUE OXIDANTE	Acido Alcalino	SI	SI	SI	SI	SI	SI
SEPARA- CION	Precipita- ción alfa benzoín oxima					SI	
	Absorción Al ₂ O ₃	SI	SI		SI		SI
Mo-99	Extracción líquido- líquido			SI			

te eliminar los contaminantes presentes (Motojima y col. 1976 b y c; Guethert, 1972).

Los métodos por vía húmeda, para el procesado de la muestra irradiada, se clasifican en dos grandes categorías según el tipo de tratamiento, ácido o básico, que se utilice. En la mayoría de los casos, según se muestra en la Tabla 2.2, se procede a la disolución del material blanco en medio ácido, nítrico o sulfúrico, y tan sólo dos procedimientos, el desarrollado en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (1969) y el diseñado por Hecq y col. (1975), pertenecientes al Instituto de Radioelementos de Bélgica, emplean como solución de ataque hidróxido sódico, 6 y 8 normal respectivamente, si bien ambos métodos son oxidantes.

Concluido el tratamiento del material irradiado, es necesario separar el molibdeno-99 de la mezcla de productos de fisión con el máximo rendimiento. El procedimiento de separación que se emplea en cada caso viene condicionado, en alguna forma, por el tipo de tratamiento realizado en el ataque del blanco irradiado.

Cuando se ha efectuado la disolución del blanco en medio ácido, todos los productos de fisión, junto con el uranio no consumido y los transuránidos que se hayan podido generar, aparecen en la fase líquida, por lo que es necesario efectuar un proceso de purificación muy severo, a fin de alcanzar los niveles de descontaminación (véase Tabla 2.3)

TABLA 2.3

Pureza radionucleídica del molibdeno-99

ISOTOPO	Concentraciones admitidas por la farmacopea de U.S.A. y EUROPA (Ci/Ci Mo-99) (1)
Ru-103	$5 \cdot 10^{-5}$
I-131	$5 \cdot 10^{-5}$
Sr-89/ Sr-90	$6,6 \cdot 10^{-7}$
alfa-total	10^{-9}

(1) Datos facilitados por el Instituto Nacional de Radioelementos de Bélgica, 1977.

que permiten la utilización posterior del molibdeno-99 para los fines a que se destina. Normalmente los métodos de separación y purificación se basan, en este caso, en la aplicación aislada o conjunta de alguna de las siguientes operaciones unitarias:

- a) Adsorción (sobre columna de alúmina, gel de sílice o carbón activo).
- b) Precipitación.
- c) Extracción líquido-líquido (Yoshida y col., 1970; Krtíl y col., 1972; Iqbal y col., 1978).

siendo necesario, en la mayoría de los casos, proceder a un acondicionamiento previo de la solución que haga posible la utilización de alguna de las técnicas ya citadas.

Así, Denig y col. (1970) han desarrollado un método de separación de productos de fisión utilizando la extracción cromatográfica con n-tributilfosfato (TBP) y ácido 2(di-etil-hexil)ortofosfórico (HDEHP), como disolventes, y polifluoromonocloroetileno como soporte sólido. El molibdeno-99 queda retenido en una de las cuatro columnas empleadas junto con las tierras raras, separándose posteriormente de las mismas por elución de la columna con ClH 1,5N a 70°C de forma que tan sólo el molibdeno queda retenido en la columna, mientras que la actividad correspondiente a las tierras raras sale con el efluente. Finalmente el molibdeno es eluido con ClH 12N a 30°C.

El-Garhy y col. (1971) utilizan un método de adsorción sobre columna de alúmina para la purificación del molibdeno. Previamente evaporan la disolución nítrica, resultante del tratamiento del material irradiado, hasta sequedad. De esta forma, y repitiendo varias veces la disolución del residuo resultante y la evaporación posterior, se consigue la separación de los gases nobles de fisión, así como de las especies radiactivas volátiles. La solución final obtenida se ajusta con ClH a un pH 2-3 y se carga sobre la columna de alúmina. Posteriormente se eluye el molibdeno-99 con solución de NaOH , encontrándose, mediante análisis por espectrometría gamma, que la actividad es debida únicamente al molibdeno-99 muy ligeramente contaminado con otros productos de fisión.

La Comisión Australiana de Energía Atómica (1971) desarrolló, asimismo, un método basado en la adsorción de la solución nítrica resultante del ataque sobre una columna de alúmina, previamente acondicionada. Después de varias eluciones consecutivas el molibdeno-99 se extrae de la columna con NH_4OH (en la misma línea se encuentra el método desarrollado en el Laboratorio Nacional de Brookhaven - EE.UU.).

Arino y col. (1974) precipitan el molibdeno-99, presente en la disolución ácida, con alfa benzoin oxima. El precipitado obtenido se disuelve con NaOH , purificándose la solución básica por el paso a través de una columna de carbón activo recubierta de plata. El molibdeno-99 obtenido aparece ligeramente contaminado por telurio-132/yodo-132 y rutenio-103.

Sivaramakrishnan y col. (1976) partiendo de una solución nítrica 1M, tras el ataque del blanco, recuperan el molibdeno-99 presente por precipitación con el reactivo alfa benzoin oxima en presencia de portador de molibdeno. La purificación del producto obtenido exige la repetición sucesiva del proceso de precipitación y redisolución a fin de alcanzar un nivel de descontaminación aceptable.

Los métodos alcalinos, que aparecen en la bibliografía, tras el ataque, acidifican la solución obtenida, y mientras que en el método desarrollado por el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (1969), se trata con ácido 2(di-etil-hexil) fosfórico para proceder, seguidamente, a una operación de extracción, recuperando el molibdeno-99 de la fase orgánica, Hecq y col. (1975) transfieren la solución acidificada a una columna de alúmina, de donde eluyen más tarde el molibdeno-99 con NH_4OH .

A tenor de lo dicho la obtención de molibdeno-99 puede efectuarse por vía seca o húmeda. En el primer caso, si bien se reducen los problemas de contaminación, ya que el molibdeno-99 estará acompañado solo de aquellos nucleidos cuya temperatura de ebullición sea igual o inferior a la suya, presenta unos requisitos muy estrictos en cuanto a la hermeticidad de la celda de procesado, así como exigencias especiales para los equipos que se emplean habida cuenta de las temperaturas de trabajo.

Los métodos por vía húmeda no tienen unos requerimientos de equipos tan severos; sin embargo, el problema fundamental sigue siendo el de reducir la contaminación del producto final. Cuando se utiliza un método ácido la solución de partida está fuertemente contaminada por lo que la obtención de un producto final, con una elevada pureza radioquímica, hará necesaria la repetición sucesiva del proceso de purificación. Por el contrario, la utilización del ataque al caline reduce, considerablemente, la presencia de contaminantes en la solución base para el proceso posterior de separación y purificación, reduciendo el tiempo de procesamiento para unas mismas características radioquímicas del producto final.

2.1.2.2. De yodo-131

Ninguno de los métodos expuestos para la obtención de molibdeno-99 contempla la recuperación simultánea del radionucleido yodo-131, ya que el empleo de un método ácido provoca la volatilización del yodo; por su parte, los métodos alcalinos utilizan este medio a fin de reducir el número de contaminantes en solución, procediendo, seguidamente, a la acidificación del filtrado obtenido para recuperar el molibdeno-99 con lo que el yodo presente en la solución, en forma de yoduro, se volatiliza también.

Los métodos desarrollados para la obtención del yodo-131 utilizan como fuentes comunes la fisión del uranio-235 y la reacción (n, γ) sobre telurio-130. En este caso se hará re-

ferencia a los primeros por estar en concordancia con el método que aquí se desarrolla.

En 1948 se comenzó a producir yodo-131 por fisión en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (Kahn y col., 1977). Para extraer el yodo, el material de uranio irradiado se disolvió en NO_3H concentrado, y el yodo se destiló en corriente de aire, absorbiéndose en NaOH . El rendimiento total del proceso es, aproximadamente, del 85 %.

A finales de 1963 se restablece el interés por la obtención de yodo-131 por el método de fisión. Barrachina Gómez y col. disuelven el óxido de uranio irradiado en NO_3H para producir yodo-131.

En mayo de 1965, Gillete (Laboratorio Nacional de Oak Ridge) expresó su confianza en el método de fisión, analizando dos nuevos procedimientos: (1) un proceso "seco" en el cual el blanco, constituido por una aleación de uranio y aluminio, se funde con recuperación del yodo-131 y xenón-133 y (2) una disolución alcalina del mismo blanco bajo presión con liberación del xenón-133 y procesamiento de la solución para recuperación del yodo-131. Al mismo tiempo, Case y col. (1965) estudiaron la sorción en platino para la separación del yodo-131 de una solución de productos de fisión.

En 1966 Baker comparó los aspectos económicos de los cuatro métodos de producción de yodo-131 con uranio natural, uranio enriquecido, telurio natural y telurio enriquecido al 96 % en telurio-130, concluyendo que el método más económico

y que a la vez proporciona el producto con más alta actividad específica, es el de uranio enriquecido.

2.1.2.3. De xenón-133

El tercer radionucleido, que constituye objetivo de producción del método desarrollado en esta Memoria, es el xenón-133.

La actividad que puede obtenerse en la irradiación neutrónica de un cierto material de uranio respecto a xenón-133, es elevada debido al gran rendimiento de fisión de la cadena isobárica 133.

A partir de un material de uranio irradiado con neutrones, los gases nobles pueden ser liberados por disolución ácida, principalmente con ácido nítrico, por disolución básica, o por difusión térmica a temperatura adecuada.

Cada uno de estos procedimientos conlleva problemas distintos en cuanto a la purificación. Así, en la disolución ácida con NO_3H , debe tenerse en cuenta la eliminación de los vapores nitrosos asociados; en la disolución alcalina de los blancos de uranio-aluminio, generalmente empleados, se produce hidrógeno que debe ser, asimismo, separado; en cuanto a la difusión térmica, debe prestarse especial atención a las contaminaciones que pueden ocasionarse de radisótopos de elementos volátiles, tales como yodo, rutenio, antimonio, etc.

Aunque en irradiaciones cortas, del orden de días, la

producción de criptón es baja, debe pensarse en la necesidad de una separación criptón-xenón, con el fin primordial de evitar contaminaciones innecesarias del medio ambiente por criptón-85. Asimismo, es necesario aislar el xenón-133 de otros gases permanentes tales como nitrógeno, helio, oxígeno, argón, etc.

En todo método de producción de radioxenón pueden distinguirse tres etapas básicas: a) ataque del blanco irradiado y liberación de los gases radiactivos junto con otros elementos gaseosos o volátiles; b) purificación de la corriente gaseosa obtenida; y c) fijación del xenón.

Como quedó explícito anteriormente, el material de uranio utilizado como blanco de la irradiación determina, en su mayor parte, el procedimiento de liberación de los gases nobles radiactivos. También debe considerarse la naturaleza de la corriente gaseosa resultante, junto con el método de recogida previsto, ya que ambos condicionan los tratamientos previos de purificación.

Los materiales de uranio más empleados son: uranio metálico, óxido de uranio y aleaciones de uranio-aluminio, así como compuestos de uranio de propiedades físicas adecuadas, tal como UF_4 . El empleo de estos últimos resulta altamente satisfactorio, ya que junto a sus buenas propiedades térmicas para disipar el calor generado durante la irradiación, permite la obtención simultánea de otros radionucleidos de gran interés y elevado consumo como, molibdeno-99,

yodo-131, telurio-132, etc., (Weber y col., 1973).

A continuación pasan a detallarse los métodos, actualmente existentes, de producción de xenón-133, donde se recogen las distintas alternativas que se contemplan para el procesamiento de la muestra irradiada.

El método AERE de Harwell (Arrol y col., 1956; Wilson y col., 1958; Arrol y col., 1964) se basa en la disolución del uranio irradiado con ácido nítrico de elevada concentración, en corriente de oxígeno, a fin de evitar la formación de vapores nitrosos. La corriente gaseosa generada se arrastra con helio a través de sucesivas trampas, para eliminar el vapor de agua, CO_2 , O_2 , N_2 e hidrocarburos. El xenón-133 se recoge en una trampa de carbón activo a la temperatura del nitrógeno líquido, eliminándose el helio y los gases residuales por conexión al vacío de la trampa de carbón activo.

El método ORNL (Case y col., 1966) se fundamenta en la disolución de la aleación de uranio (93 % de uranio-235) y aluminio irradiada en sosa. Los gases de fisión se arrastran en corriente inerte, recogándose el xenón-133 sobre carbón activo a la temperatura del nitrógeno líquido. El xenón-133 se purifica, finalmente, en una columna cromatográfica para eliminar los gases atmosféricos.

Una variante del método (Ottinger, 1970) arrastra los gases de fisión con helio, absorbiendo el xenón-133 en un tubo, en forma de U enfriado, que contiene tamiz molecular.

El xenón-133 se purifica por elución con helio, recogiéndose se en una segunda trampa enfriada y rellena con tamiz molecular, de la cual se eluye posteriormente, finalizando el proceso con la condensación del xenón-133 a la temperatura del nitrógeno líquido.

El método IRE (Hecq y col., 1975) utiliza también una disolución alcalina para atacar la aleación de uranio (93 % de uranio-235)-aluminio irradiada. Los gases de fisión son arrastrados con helio y pasados a través de una columna de tamiz molecular (5Å) en la que se elimina el vapor de agua. La fracción de xenón recuperada se condensa en un tubo en forma de U relleno de virutas de cobre y enfriado con nitrógeno líquido.

Otros métodos descritos en la Bibliografía son los de Schemeling (1970), que utiliza unas pastillas preparadas disolviendo una sal de uranio en $S_2O_7Na_2$ fundido. Las pastillas, una vez irradiadas, se funden recogiéndose el xenón-133 sobre carbón activo a la temperatura del nitrógeno líquido, eliminándose los gases inertes por desorción, calentando la trampa a temperatura adecuada.

MLadik (1975) utiliza como material de partida UO_2 introducido en una cápsula aislada térmicamente, de forma que durante la irradiación se alcancen temperaturas superiores a las de sublimación de ciertos productos de fisión. Finalizada la irradiación, los compuestos volátiles son arrastrados por un gas inerte y recuperados.

TABLA 2.4

Radisótopos recuperados en los distintos métodos de producción
de molibdeno-99

	Radisótopos recuperados		
	<u>Molibdeno-99</u>	<u>Yodo-131</u>	<u>Xenón-133</u>
Unión Carbide Corp. EE.UU.	SI		
Centro de Investigacio nes Nucleares Bhabha. INDIA	SI		
Laboratorio Nacional Oak Ridge. EE.UU.	SI		
Instituto Energía Ató- mica. JAPON	SI		SI
Instituto de Radioele- mentos. BELGICA	SI		SI
Comisión de Energía Ató mica. AUSTRALIA	SI		
Laboratorio Nacional de Brookhaven. EE.UU.	SI		

Motojima y col. (1976) recuperan el xenón-133 como un subproducto en el método de producción de molibdeno-99 por sublimación a partir de U_3O_8 . El xenón-133, arrastrado por una corriente de aire, se atrapa sobre tamiz molecular (5Å) enfriado con una mezcla de hielo seco y acetona. Posteriormente, se transfiere dicho radisótopo a un depósito refrigerado, por calentamiento del tamiz molecular.

- - -

Los métodos presentados permiten la producción de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, normalmente de forma individual (véase Tabla 2.4), pero ninguno aborda la recuperación simultánea de los tres radionucleidos.

De otro lado, la casi totalidad de los procedimientos descritos en la bibliografía recurren a tratamientos químicos que entrañan riesgos graves de contaminación.

Por todo ello, la División de Isótopos de la Junta de Energía Nuclear ha creído oportuno explorar las posibilidades de producción de dichos radisótopos por un método único de rápida ejecución y no contaminante.

2.2. ASPECTOS FISICO-QUIMICOS

En el desarrollo del método presentado en esta Memoria se ha considerado, en primer lugar, la naturaleza del compuesto de uranio a irradiar en el reactor, teniendo en cuenta las características y requisitos del citado método.

Si bien, el uranio metálico, sólo o aleado, ha sido, hasta el momento, el blanco de irradiación ideal para la obtención del molibdeno-99, cuando se emplean ataques oxidantes, ácidos o básicos; en este caso, el empleo de una transformación alcalina no oxidante invalida la posibilidad de utilizar un blanco de esta naturaleza. La selección de este tipo de ataque presenta como ventajas más notables la de permitir la transformación de un sólido en otro que es capaz de adsorber la mayor parte de los productos de fisión, liberando solo ciertos elementos aniónicos que pueden ser recuperados cuantitativamente. A efectos del citado proceso se ha fijado la atención en el empleo de un fluoruro de uranio (IV), presentando como ventaja adicional el que el fluor no experimenta ninguna reacción nuclear de importancia.

A continuación se resumen las propiedades físicas y químicas de mayor interés de estos compuestos (Pascal, 1967), en relación con el método que aquí se desarrolla. Dichas propiedades son bien conocidas por constituir dichos compuestos un paso intermedio en la obtención del hexafluoruro de uranio, así como un combustible habitual en reactores homogéneos. Asimismo, se presentan, de forma sucinta, los aspectos

tos de mayor relevancia asociados con el desarrollo del proceso de metátesis alcalina, haciendo especial énfasis, en los fenómenos de adsorción que se llevan a cabo en la fase sólida resultante de la citada transformación.

2.2.1. Propiedades de los fluoruros de uranio (IV)

La denominación de fluoruros de uranio (IV) incluye tres compuestos diferentes: el tetrafluoruro de uranio anhidro, el tetrafluoruro de uranio hidratado y las sales dobles que el tetrafluoruro de uranio forma con los fluoruros metálicos.

La utilización de cualquiera de ellos, como blanco de irradiación para la obtención de los radionucleidos objeto de este estudio, debe tener en cuenta no sólo la necesidad de que experimenten transformación en medio alcalino no oxidante, sino también la variedad de requisitos asociados con las distintas etapas del procedimiento operativo. En general, muchos de los problemas que plantea el uso de estos compuestos, en este caso, está relacionado con la forma en que han sido obtenidos.

En la preparación del tetrafluoruro de uranio pueden distinguirse dos métodos principales: a) por vía húmeda, que conduce a la obtención de un precipitado húmedo de UF_4 , y b) por vía seca, que consisten, básicamente, en el tratamiento de un óxido de uranio con un compuesto fluorado a temperatura relativamente elevada. En el primer caso, el UF_4 puede precipitar junto con moléculas de agua, siendo más proba

ble la formación de hidratos cuando la precipitación se lleva a cabo a partir de soluciones acuosas de uranio (IV). En el segundo caso, el UF_4 formado puede estar acompañado de oxifluoruro de uranio (UO_2F_2) o de UO_2 no transformado; en ambos casos, la presencia de estos compuestos depende tanto del estado físico del dióxido de uranio (que a su vez depende de la forma de obtención del UO_3) y de la manera en que se haya llevado a cabo su reducción, como de las condiciones bajo las que se realiza la reacción de fluoruración del UO_2 .

Por su parte, los fluoruros complejos y principalmente el $NaUF_5$ (que ha sido, junto con el UF_4 , el compuesto más utilizado en esta investigación) puede ser precipitado cuantitativamente desde soluciones de nitrato de uranio. En presencia de iones fluor se reducen las sales de nitrato de uranio a la valencia (IV), y si por ejemplo, los iones Na^+ están presentes se precipita la sal $NaUF_5$ en lugar del $UF_4 \cdot 2H_2O$.

En general, tanto la presencia de agua libre (humedad) o de hidratación, como la de UO_2 plantea serios problemas en las etapas de irradiación y ataque alcalino respectivamente. Por ello, es de gran interés la obtención de compuestos libres de dichos acompañantes, si bien no es fácilmente asequible, en todos los casos, la consecución de dicho objetivo. Así, si se deseca el UF_4 húmedo sin precauciones especiales, la hidrólisis conduce a una contaminación del fluoruro por óxido de uranio. La preparación de UF_4 seco se efectúa

arrastrando el agua por una corriente de hidrógeno seco, conteniendo una proporción de ácido fluorhídrico suficiente para que la reacción de hidrólisis no pueda establecerse. Del mismo modo, cuando se efectúa la deshidratación del fluoruro de uranio bajo vacío, se produce la hidrólisis parcial del producto y, por tanto, la aparición de óxido de uranio.

El $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ pierde la mayor parte del agua por calentamiento lento bajo vacío a 200°C . Las últimas trazas de humedad se eliminan hacia $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Generalmente, el calentamiento al aire entrafía la posibilidad de una hidrólisis y oxidación importante.

Por su parte, el NaUF_5 presenta como ventaja frente al UF_4 , tanto anhidro como hidratado, el de ser más fácil de secar, ya que esta sal puede obtenerse exenta de agua desde 110°C .

A la vista de lo expuesto puede afirmarse que el material más idóneo para ser utilizado como blanco de irradiación, de los tres enunciados en un principio, es el NaUF_5 por la facilidad de su secado y la obtención libre de UO_2 , debiendo descartarse el empleo del tetrafluoruro de uranio hidratado. No obstante, la utilización de blancos de NaUF_5 plantea un problema radiológico importante asociado con la activación, por captura neutrónica, del sodio-23 presente en el mismo.

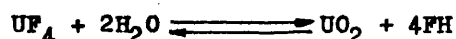
A la hora de efectuar la irradiación de los compuestos de uranio (IV), a que se ha hecho referencia, deben tenerse en consideración, además, las propiedades físicas que se mencionan a continuación: punto de fusión, densidad teórica y estabilidad, tanto a temperatura normal como elevada, en presencia de aire y oxígeno.

De los tres fluoruros de uranio (IV), el UF_4 es el que presenta el punto de fusión más elevado, cifrado, en la actualidad, en $1036^{\circ}C$; por su parte, la temperatura de fusión estimada para el $NaUF_5$ se sitúa alrededor de los $700^{\circ}C$. Este parámetro es de gran importancia a la hora de fijar la densidad de potencia que puede generarse en el blanco, durante su irradiación, a fin de evitar la fusión del mismo.

La densidad teórica está en estrecha relación con la cantidad de material fisible que existe en el blanco (suponiendo que el compuesto no está enriquecido en el isótopo del uranio de masa 235) por unidad de volumen; asimismo, este parámetro tiene especial significación cuando se valoran las condiciones de transmisión de calor del blanco en la irradiación. Sobre la base de los trabajos realizados por Zachariasen (1949) y que permitieron establecer que el UF_4 es un compuesto que cristaliza en el sistema monoclinico, se ha podido estimar la densidad teórica de dicho compuesto en $6,63 \text{ g/cc}$, posteriormente, las determinaciones experimentales de Katz (1951) sirvieron para confirmar que dicha densidad está comprendida entre $6,43$ y $6,95 \text{ g/cc}$. En el caso

del $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, de estructura cristalina ortorómbica, la densidad calculada ha sido de 4,74 g/cc. Para el NaUF_5 , y considerando que su red cristalina es romboédrica, la densidad estimada ha sido de 5,81 g/cc.

Por lo que a la estabilidad de estos compuestos se refiere, se ha observado que el UF_4 calentado al aire es relativamente estable hasta 200°C, pero se descompone a temperaturas superiores. Ya desde los primeros trabajos se había señalado la obtención de U_3O_8 por calcinación de UF_4 en atmósfera libre, jugando la humedad atmosférica también un papel importante. Por lo que respecta a la acción del agua sobre el UF_4 , no se ha observado la existencia de hidrólisis por debajo de 100°C. A temperaturas entre 200 y 500°C, el vapor de agua hidroliza al UF_4 según el equilibrio:



siendo la entalpía de la reacción del orden de +30 Kcal. En presencia de oxígeno, la hidrólisis conduce al fluoruro de uranilo (UO_2F_2), el cual puede ser eliminado por extracción con alcohol metílico.

Por su parte, el $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ es estable bajo vacío a 25°C y al aire hasta los 100°C.

Todos estos aspectos son de extraordinaria importancia a la hora de establecer las condiciones de irradiación más adecuadas, para alcanzar los objetivos de producción de los

radionucleidos de interés (en términos de actividad).

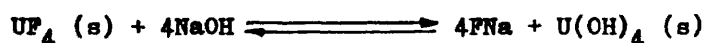
En relación con la subsiguiente etapa de ataque alcalino es de interés resaltar que, tanto el UF_4 como el $NaUF_5$, al ser calentados con una solución de hidróxido sódico experimentan una metátesis, originando la aparición de un óxido de uranio hidratado (Bolton, 1866); esta reacción es utilizada, en este caso, para promover la liberación de los radionucleidos de interés desde la matriz salina irradiada.

2.2.2. Reacciones heterogéneas sólido-líquido

La obtención de molibdeno-99 a partir de una mezcla de productos de fisión, según el método desarrollado en esta Memoria, se basa en un proceso de metátesis alcalina de la fase sólida original, fluoruro de uranio (IV), que coadyuva el paso del citado radionucleido, junto a otros, desde la matriz irradiada hasta la fase líquida alcalina, mientras que la mayor parte de los productos de fisión, insolubles en este medio, son adsorbidos sobre la fase sólida generada en la transformación y constituida por hidróxido de uranio (IV). La imposibilidad de efectuar una metátesis de este tipo a partir de dióxido de uranio irradiado, ha determinado, como se indicó en el apartado anterior, la necesidad de utilizar, como blanco de irradiación, un fluoruro de uranio (IV).

La lixiviación, proceso al que se asimila la fenomenología antes descrita, consiste en el tratamiento de una sus

tancia química compleja con el disolvente adecuado, de tal forma que se obtenga una solución de los compuestos solubles. En el presente caso, la lixiviación con hidróxido sódico de un fluoruro de uranio (IV) irradiado con neutrones en un reactor, conducirá a una disolución, más o menos cuantitativa, de aquellos productos de fisión solubles en dicho medio, permaneciendo el uranio y los restantes productos de fisión en forma de hidróxidos insolubles a consecuencia de la reacción en fase heterogénea:



A consecuencia de la irradiación se producen deformaciones en la estructura cristalina original del blanco, lo que hace que ésta sea más inestable y por consiguiente más reactiva que la correspondiente al estado inicial.

2.2.3. Adsorción

En el procesado químico de la muestra irradiada para la recuperación de los radionucleidos molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, están involucrados fenómenos de adsorción de distinta índole. En unas ocasiones se producen como consecuencia del propio proceso, como sucede en la coprecipitación y subsiguiente adsorción de la mayor parte de los productos de fisión sobre el hidróxido de uranio (IV) generado en la metátesis; en otros casos se hace uso de ellos para proceder, por ejemplo, a la fijación del yodo, en forma de yoduro, sobre una columna de plata metálica, o bien

para retener los gases nobles de fisión por condensación, mediante un proceso criogénico, en una columna rellena de tamiz molecular, cloruro sódico finamente pulverizado o carbón activo. La importancia de estos fenómenos, en este caso, determina su consideración en este punto.

La adsorción puede ser debida a distintos fenómenos; en ocasiones, la interacción entre el sólido y el adsorbato es débil, como sucede en la condensación, mientras que en otros casos la intensidad del fenómeno es similar a la de una reacción química. En el primer caso se habla de una adsorción física o de Van der Waals, mientras que la segunda se denomina "quimiadsorción" o también "adsorción activada". En la adsorción física los gases adsorbidos pueden ser fácilmente liberados, particularmente, si se aumenta la temperatura, mientras que en la quimiadsorción la fortaleza de la unión es tan elevada, que el gas desorbido se encuentra en un estado distinto al original (Mantell, 1951).

Una de las principales aportaciones del método de separación desarrollado en esta Memoria consiste en la recuperación de los radioyodos de fisión, en forma de yoduros, desde una solución alcalina que contiene también el anión molibdato, así como trazas de telurato y rutenato junto con el cesio, por adsorción en columna de plata. El porcentaje de adsorción es superior al 98 %, comprobándose (Barrachina y col., 1977) que la influencia de la concentración de NaOH en la adsorción es nula en el intervalo 0-5 molar, por lo

que se trata de un fenómeno independiente de la concentración de iones hidroxilo, de otro lado se observa una influencia marcadamente negativa del ión telurato a grandes concentraciones.

La adsorción se utiliza también, en la fijación de los gases nobles producidos tras el ataque del material blanco. Los procedimientos más aptos para la recuperación de xenón-133, desde la corriente de gases nobles, son el método criogénico y la retención sobre sorbentes; el primero de ellos se asienta en la condensación simultánea de kriptón y xenón, empleando para ello nitrógeno líquido. Un planteamiento distinto se basa en la retención de los gases nobles sobre un sorbente a temperatura baja. En este caso, el carbón activo es el material más ampliamente utilizado por tener un poder de retención muy alto, lo que conduce a unos rendimientos elevados de captación, si bien posee el inconveniente de que la recuperación del xenón es lenta y dificultosa. En esta línea están los trabajos de Arrol y col. (1956), Barrachina y col. (1965), Case y col. (1966), Kobelt (1969), Collard y col. (1976), Underhill (1973 y 1976) y Kovach (1978).

Además del empleo de procesos de adsorción para la recuperación del yodo-131 y xenón-133, la adsorción, como tal fenómeno, está implicada en el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 por ataque alcalino del halogenuro de uranio (IV) irradiado. Durante esta transformación se pro-

duce la coprecipitación de la mayor parte de los productos de fisión, y su adsorción sobre la fase sólida resultante de la metátesis (Novikov y col., 1971 y 1972) lo que incide, favorablemente, en la purificación posterior del molibdeno-99, al disminuir, notablemente, el número de radionucleidos presentes en la solución alcalina.

2.3. CALCULOS TEORICOS

La descriptiva del trabajo desarrollado en esta Memoria concluye con una exposición de las bases de diseño para la planta piloto en donde se llevará a cabo la producción de molibdeno-99 a escala semi-industrial.

A tal fin ha sido necesario estimar la acumulación de productos de fisión y activación en la muestra irradiada, así como la intensidad y espectro energético de las radiaciones ionizantes a que están sujetas las distintas operaciones del procedimiento. Todo ello tiene especial importancia a la hora de valorar la actividad obtenida de los radio nucleidos de interés, así como de aquéllos que van a constituir los residuos del método.

Por lo que respecta a la muestra irradiada es importante conocer, al ser una fuente de radiación que ha de ser manipulada, la intensidad y espectro energético de su emisión, tanto para el diseño de su blindaje, como para la predicción de posibles efectos físicos o químicos.

A la vista de lo expuesto se aprecia que la estimación de estas magnitudes hace necesario, en la mayoría de los casos, la realización de laboriosos cálculos que, debido a su complejidad, requieren el empleo de programas de cálculo. Aunque en el lugar debido se hará referencia a cada uno de los utilizados, es de señalar que están escritos en lenguaje Fortran V y adaptados para su uso en una computadora

UNIVAC 1106, habiéndose actualizado todos los datos de librería que contengan. Merced al concurso de dichos programas ha sido posible realizar un estudio sistemático que, teniendo en cuenta el amplio margen de variación de los parámetros de mayor importancia (condiciones de irradiación, forma y espesor de los blindajes, etc.), ha permitido obtener todo el espectro de datos de interés.

2.3.1. Acumulación de productos de fisión

El conjunto de procesos nucleares que se llevan a cabo durante la irradiación neutrónica del material blanco puede resumirse en:

- a) Fisión del uranio-235,
- b) Aparición de los fragmentos de fisión,
- c) Desintegración radiactiva de los citados fragmentos, lo que promueve el desarrollo de las cadenas isobáricas,
- d) Captura neutrónica en el uranio-238, que origina la formación del plutonio-239; así como sobre algunos productos de fisión.

La extensión con que se llevan a cabo estos procesos depende, básicamente, de la composición isotópica de la muestra, del tiempo de irradiación y del flujo neutrónico del reactor; la combinación de estos parámetros determina la conversión del material fértil, uranio-235 y, por tanto, el nivel de acumulación de productos de fisión que se alcanza.

De forma general, la variación con el tiempo del núme-

ro de átomos, N , de un radionucleido i de una cadena isobárica, durante el periodo de irradiación de la muestra, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dN_i}{dt} = \text{Formación de } i/\text{seg} - \text{Desaparición de } i/\text{seg} \quad 2.1$$

Los mecanismos que determinan los procesos citados son:

Formación i = Fisión directa + Captura neutrónica + Desintegración del progenitor.

Desaparición i = Desintegración de i + Captura neutrónica de i .

La estimación teórica del nivel de acumulación de productos de fisión que se obtiene tras la irradiación del blanco es, generalmente, compleja, debido a la diversidad de los procesos nucleares que concurren y a la aparición de un gran número de radionucleidos. La complejidad inherente a esta fenomenología obliga, habitualmente, a la utilización de programas de cálculo para la realización de dichas estimaciones.

Dicho tratamiento se simplifica, sin embargo, cuando, como en el caso del molibdeno-99 y dado el corto periodo de semidesintegración de sus predecesores, zirconio-99 y niobio-99, puede considerarse generado únicamente por fisión directa del uranio-235, mientras que su consunción se lleva a efecto tan sólo por desintegración radiactiva para producir, mayoritariamente, tecnecio-99m. En este caso, la resolución de la ecuación diferencial anterior conduce a que el número

de átomos de molibdeno-99 existentes, tras un tiempo de irradiación, t , viene dado por la siguiente expresión:

$$N_{\text{Mo-99}}(t) = \frac{\Sigma \phi}{\lambda_{\text{Mo-99}}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Mo-99}} t}) \quad 2.2$$

en donde:

- Σ = Sección eficaz macroscópica de fisión del uranio-235 (cm^2).
- ϕ = Flujo neutrónico del reactor ($\text{n/cm}^2.\text{s}$)
- $\lambda_{\text{Mo-99}}$ = Constante de desintegración del molibdeno-99 (s^{-1}).

La estimación teórica de las curvas de acumulación de productos de fisión resulta de gran interés no sólo para determinar el nivel de los mismos que puede alcanzarse, en unas determinadas condiciones de irradiación, sino también para fijar éstas, una vez establecido el objetivo de producción para un cierto radionucleido.

Las primeras curvas de acumulación de productos de fisión fueron realizadas por Blomeke y Todd (1957) del Laboratorio Nacional de Oak Ridge (EE.UU.). La Junta de Energía Nuclear, si bien posee otros programas de cálculo para la estimación de los niveles de acumulación de productos de fisión (ACUMULACION, UGGRABAR y PUENTE) dispone, en la actualidad, del programa ESDORA en su versión III (Gil, 1979).

El programa ESDORA III permite calcular el inventario de productos de fisión a partir de la historia de potencia de la muestra durante su irradiación. Como datos de en-

trada considera, además del tiempo de irradiación y enfriamiento, la potencia (P) generada por la muestra de N átomos de uranio-235, sometida a un flujo neutrónico, ϕ . Dicha potencia viene dada por la expresión:

$$P(t) = N(t) \cdot \sigma_f \cdot \phi \cdot G \quad 2.3$$

siendo:

σ_f = Sección microscópica de fisión del uranio-235.

G = Energía generada por fisión.

En todo momento el flujo neutrónico se supondrá constante en la posición de irradiación del blanco, y no se considerarán fenómenos de autoapantallamiento. Asimismo, y puesto que el grado de quemado de la muestra a irradiaciones cortas (1 semana) es muy bajo, puede suponerse que el número de átomos de uranio-235 permanece constante durante toda la irradiación. Esto es así, ya que en las condiciones de irradiación más severas que pueden considerarse para el blanco, como son, tiempo de irradiación de 240 horas y flujo neutrónico del reactor de $10^{14} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, el grado de quemado de la muestra es tan sólo de un 5 %.

El programa ESDORA III posee, asimismo, la librería de datos necesaria para realizar el cálculo de la acumulación de productos de fisión. La información contenida en ella se refiere a todas aquellas propiedades que dependen, exclusivamente, del radionucleido, y que son: identificación (número y masa atómica), tipo (gas noble, halógeno, etc.), constante de desintegración, rendimiento de fisión

y sección eficaz de absorción.

La salida de resultados del programa tiene dos partes, una corresponde a los datos de entrada, que sirve como información al usuario, y la otra que contiene el resultado del inventario por cadena isobárica, para todos los radionucleidos de la misma. Los resultados se expresan en curios o en número de átomos, o en ambas formas, dependiendo de la petición efectuada en la opción de control correspondiente.

2.3.2. Producción de plutonio-239

Como se indicó ya en el apartado 2.3.1., la irradiación neutrónica del blanco origina no sólo la aparición de productos de fisión sino también, la de productos de activación entre los que cabe destacar, por sus peculiares características, al plutonio-239.

La muestra de fluoruro de uranio (IV) a irradiar puede ser de uranio natural o estar enriquecida en el isótopo de uranio de masa 235; en ambos casos poseerá una cierta cantidad de átomos de uranio-238 que, por activación neutrónica (sección eficaz de captura del uranio-238 en el espectro térmico, 2,73 barnios) producirá, en un cierto periodo de irradiación, una determinada cantidad de plutonio-239. El esquema de formación de plutonio-239 a partir del uranio-238, por activación neutrónica, responde a la secuencia de reacciones nucleares de la Fig. 2.2.

Normalmente, y a los tiempos de irradiación que se em-

plean en este caso (≤ 240 horas), es prácticamente nula la formación de otros radisótopos del plutonio (Pu-240, Pu-241 Pu-242), resultando, únicamente significativa, la acumulación de plutonio-239, especialmente cuando se emplean blancos poco enriquecidos en uranio-235 y reactores de elevado flujo neutrónico.

La estimación de la acumulación de plutonio-239 que se produce durante la irradiación del blanco se ha llevado a cabo mediante el programa de cálculo ESPLUT (desarrollado en el Departamento de Seguridad Nuclear de la JEN). Dicho programa calcula, en gramos, la cantidad de plutonio-239 que se forma, por activación neutrónica, a partir del número de átomos de uranio-238 existentes en la muestra, considerando los valores del flujo neutrónico (en $\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) y la duración de la irradiación (en días).

2.3.3. Blindaje contra las radiaciones

Una de las características más importantes del blanco irradiado es el campo de radiación que genera a consecuencia del decaimiento de los productos de fisión. Estas radiaciones, algunas de gran energía, pueden causar graves daños a la materia orgánica, lo que obliga a adoptar medidas en orden a su atenuación a fin de disponer de áreas de trabajo seguras. Esta protección se efectúa, en este caso, por interposición de materia entre la fuente de radiación y el objeto que debe ser blindado.

Las radiaciones que se contemplan, para efectuar el diseño del blindaje, son los fotones gamma debido a su energía y recorrido.

Como es sabido, el flujo de fotones gamma disminuye según la inversa del cuadrado de la distancia, reduciéndose, asimismo, como consecuencia de las interacciones de los fotones con la materia que se encuentra en ese espacio. Para cuantificar la capacidad de un medio para atenuar la radiación gamma se utiliza el coeficiente de atenuación lineal, que mide la fracción de la intensidad de la radiación original absorbida por unidad de espesor de blindaje.

Las formas analíticas de las ecuaciones, para el cálculo de la intensidad de una radiación en un punto separado una cierta distancia de la fuente por un blindaje conocido, dependen de la geometría de la fuente. En el caso de una radiación monoenergética y puntual, la variación de la densidad de flujo de partículas con la distancia, r , se describe mediante una expresión del tipo (Jaeger y col., 1968),

$$\phi(r) = B \frac{S_0}{4\pi r^2} e^{-b_1} \quad 2.4$$

en donde:

ϕ = Densidad de flujo de partículas ($\text{Mev.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

B = Factor de acumulación (adimensional).

S_0 = Intensidad de la fuente (Mev.s^{-1}).

b_1 = μt , en donde:

μ = coeficiente de atenuación lineal para radiación gamma en el material de blindaje (cm^{-1}).

t = espesor de blindaje (cm).

Cuando la fuente de radiación no es monoenergética, como sucede en este caso por tratarse de una mezcla de productos de fisión, la expresión 2.4 es también válida, si bien debe considerarse que el coeficiente de atenuación lineal, el factor de acumulación y la intensidad de la fuente son función de la energía, lo que puede expresarse en la forma:

$$\phi(E, r) = B [\mu(E)t] \frac{S_0(E)}{4\pi r^2} e^{-[\mu(E)t]} \quad 2.5$$

A partir de esta expresión puede obtenerse el flujo total por integración a todo el espectro energético y a todo el espacio.

En el caso de fuentes no puntuales es de gran importancia la selección de un modelo de fuente, ya tipificado, que se adapte, en la mayor medida posible, a la configuración geométrica de la fuente de que se dispone. La solución suele venir dada en función de las condiciones que debe cumplir la fuente real para poderse asimilar a alguno de los tipos ya definidos. Así, una fuente cilíndrica puede ser tratada como si fuese lineal, cuando la distancia de la fuente al punto donde se calcula la dosis y la inversa del coeficiente de atenuación lineal son mucho mayores que el radio del cilindro.

Para el caso de una fuente lineal se obtiene, por integración de 2.5, entre límites adecuados:

$$\phi(E,r) = B \frac{S_0(E)}{2\pi a} F(\sigma_1, b_1) \quad 2.6$$

en donde:

a = distancia de la fuente al punto donde se calcula la dosis.

σ_1 = ángulo que forma el punto donde se mide la dosis con el extremo y punto medio de la fuente.

$F(\sigma_1, b_1)$ = función tabulada (Jaeger y col., 1968).

Un aspecto de interés, en fuentes volumétricas de gran tamaño, es el denominado efecto de autoabsorción. Dicho efecto considera el hecho de que el propio material que constituye la fuente actúe como blindaje, es decir, la propia fuente se autoblanda, reduciendo el espesor de blindaje necesario.

Una vez presentadas las variables que han de tenerse en cuenta en la estimación del blindaje necesario para una cierta fuente gamma, se va a explicar el método de resolución empleado en este caso.

Una vez conocida la acumulación de productos de fisión, conseguida tras un cierto tiempo de irradiación del blanco, mediante el programa de cálculo ESDORA III (Cf.2.3.1) se procede a calcular el espectro gamma de la fuente. A tal fin se dispone de los programas de cálculo TEGAM (García Rotellar y col., 1979), GRUPO (García Rotellar y col., 1980)

y FUENTE (García Rotellar y col., 1980b).

El programa TEGAM contiene una tabla de energía de emisores gamma (Erdtmann y col., 1975) disponible para ser procesada automáticamente. Dicha tabla proporciona, para cada nucleido, la energía e intensidad de todas sus líneas gamma de emisión.

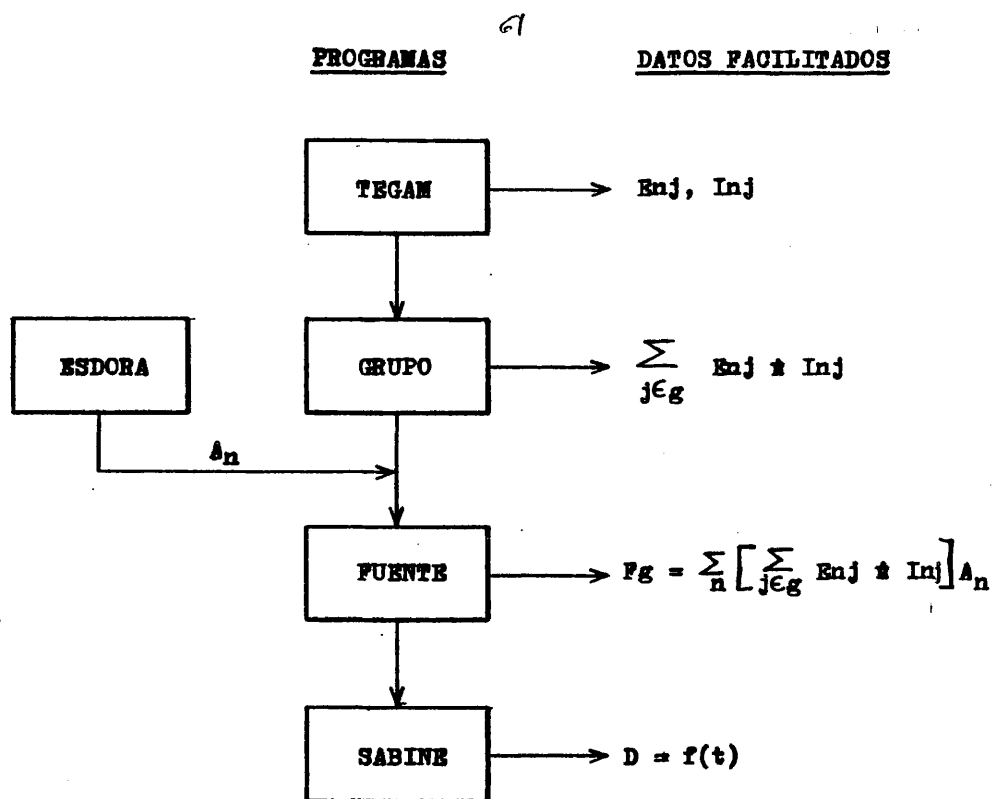
El programa GRUPO facilita una clasificación por grupos energéticos de la fotoemisión, lo que permite calcular una tabla de energía frente a energía emitida por grupo y desintegración para cada nucleido.

Por su parte, el programa FUENTE calcula la energía emitida por una fuente radiactiva (con un máximo de 200 radionucleidos), a partir de la actividad contenida y de las tablas generadas por el programa GRUPO.

Conocido el espectro energético de emisión gamma de la fuente y supuesto un cierto espesor de blindaje, se obtiene la tasa de dosis (en mrem/h), por aplicación del programa SABINE (Ponti y col., 1967), de forma que por cálculos sucesivos puede estimarse el espesor de blindaje que satisface la normativa vigente de Protección Radiológica, en lo referente a los límites de dosis equivalente para personal profesionalmente expuesto.

El flujo de información de los programas utilizados para el cálculo del blindaje se muestra en la Fig. 2.3.

Cuando las características geométricas de la fuente



siendo:

E_{nj} = Energía de la línea j en la desintegración del nucleido n (Mev).

I_{nj} = Intensidad de la línea j (%) en la desintegración del nucleido n .

A_n = Actividad del nucleido n (Ci).

F_g = Fuente gamma en el grupo g (Mev/s).

D = Tasa de dosis (mrem/h).

Fig. 2.3.- Flujo de información de los programas utilizados para el cálculo del blindaje.

- 62 -

(el programa SABINE se aplica solo a fuentes tridimensionales) no permiten la utilización del programa SABINE, la estimación del blindaje se ha efectuado por aplicación de los métodos analíticos pertinentes.

2.4. ASPECTOS RELACIONADOS CON LA PROTECCION RADIOLOGICA

El objetivo de las normas básicas de Protección Radiológica es asegurar la defensa de los individuos y sus descendientes contra los efectos perjudiciales de las radiaciones ionizantes, sin impedir por ello las actividades beneficiosas que pueden dar lugar a una exposición a las radiaciones, como consecuencia de la utilización de la energía nuclear y de otras fuentes emisoras de radiaciones.

Los daños causados por las radiaciones ionizantes, sobre las personas expuestas a ellas, pueden ser de dos tipos:

- a) efectos somáticos, que conciernen tan sólo a la salud del individuo.
- b) efectos genéticos, que tienen consecuencias sobre la descendencia del individuo.

La Comisión Internacional de Protección Radiológica (CIPR), en su publicación nº 26, clasifica de otro modo los daños causados por las radiaciones ionizantes, considerando por un lado los efectos estocásticos, que son fruto del azar, y, por otro, los efectos no-estocásticos, que guardan relación con la dosis de radiación. En el primer caso las exposiciones y los efectos que entrañan están relacionados sin umbral, mientras que en el segundo los efectos aparecen por encima de ciertos umbrales, por lo que la relación exposición-efecto tiene una forma determinista.

A tenor de lo dicho anteriormente, los objetivos de

la Protección Radiológica se cifran, básicamente, en:

- a) Evitar los efectos no estocásticos.
- b) Disminuir la probabilidad de aparición de efectos estocásticos a niveles aceptables.
- c) Asegurar que las prácticas derivadas de la utilización de las radiaciones ionizantes están justificadas, incluso cuando se cumplen las dos premisas anteriores.

Para alcanzar estos objetivos se emplea el "Sistema de Limitación de Dosis" que se basa en los siguientes principios:

- Justificación de las prácticas.
- Optimización de la protección (Criterio ALARA).
- Limitación de la dosis equivalente individual.

En el diseño de un método radioquímico es necesario tener en cuenta la Protección Radiológica, tanto en el desarrollo de la experimentación, como en el proyecto de la celda de procesado.

Durante el trabajo experimental, el personal que manipula los materiales radiactivos recibe una cierta dosis de radiación por exposición, al estar sometido a un campo de radiaciones ionizantes. Los límites anuales de dosis equivalente efectiva, fijados por la normativa vigente de Protección Radiológica, para personal profesionalmente expuesto, son los que se detallan a continuación:

Totalidad organismo	50 mSv (5 rems)
Cristalino	300 mSv (30 rems)
Piel	500 mSv (50 rems)
Manos, antebrazos, piel y tobillo	500 mSv (50 rems)

Para comprobar que se cumplen dichos límites, el personal profesionalmente expuesto, va provisto, continuamente, de un dosímetro. Asimismo, cualquier acción no rutinaria, que se vaya a efectuar, debe ser autorizada por un especialista en Protección Radiológica, lo que condiciona, enormemente, el trabajo radioquímico.

Otra vía de irradiación, para el personal antes aludido, es la contaminación radiactiva, bien sea interna o externa.

La irradiación por contaminación interna es debida a la incorporación al organismo de material radiactivo, por inhalación o ingestión principalmente. A fin de evitar este tipo de irradiación (el debido a inhalación) se vigila continuamente la contaminación ambiental, mediante muestreo del aire del recinto de trabajo, de tal manera que se prohíbe el acceso de personal a aquellas áreas que hayan superado las concentraciones máximas admisibles en aire para cualquiera de los radionucleidos presentes (véase Tabla 2.5).

La contaminación externa y los riesgos de irradiación que pueden derivarse de ella, se previenen mediante la utilización de ropas y guantes adecuados, así como por un control estricto y frecuente, por medida con monitores, en aquel

TABLA 2.5

Límites inferidos de la concentración^{*} de los radionúclidos en el aire para la exposición profesional (40 h/semana)

Radionúclido	Concentración inferida en el aire (µCi/cc)
Kr-85	10^{-5}
Mo-99 { soluble	7×10^{-7}
Mo-99 { insoluble	2×10^{-7}
Tc-99m { soluble	4×10^{-5}
Tc-99m { insoluble	10^{-5}
Ru-103 { soluble	5×10^{-7}
Ru-103 { insoluble	8×10^{-8}
Te-132 { soluble	2×10^{-7}
Te-132 { insoluble	10^{-7}
I-131 { soluble	9×10^{-9}
I-131 { insoluble	3×10^{-7}
Xe-133	10^{-5}
Cs-137 { soluble	6×10^{-8}
Cs-137 { insoluble	10^{-8}

^{*} Llamados antes concentraciones máximas admisibles (Colección de Seguridad nº 1 del OIEA, 1973).

llas partes del cuerpo más fácilmente accesibles a este tipo de contaminación. En orden a minimizar la contaminación del personal por este concepto se han establecido unos límites máximos de contaminación superficial, para materiales dentro de áreas controladas, fijados en: $10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ para emisores alfa y $10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{cm}^2$ para emisores beta y gamma (Series de Seguridad del OIEA nº 48, 1979).

Los conceptos de Protección Radiológica que se han presentado al principio deben ser tenidos en cuenta también a la hora de efectuar el diseño de la celda, donde se lleve a cabo el procedimiento radioquímico desarrollado. La Protección Radiológica afecta, en este caso, a cuatro áreas fundamentales como son: el blindaje (Of. 2.3.3.), la ventilación de la celda, el control y evacuación de los desechos radiactivos, generados durante el procesado químico del material irradiado, y las medidas a adoptar en caso de accidentes (véase Colección de Seguridad del OIEA nº 12, 1966; nº 30, 1969; nº 1, 1973).

619

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

La descripción del trabajo experimental realizado se ha ordenado en dos grandes apartados, uno relativo a la metodología empleada y otro que recoge los resultados obtenidos.

Para el desarrollo de esta investigación se han utilizado los laboratorios de actividad media de la División de Isótopos de la Junta de Energía Nuclear (JEN), dotados de los servicios, blindajes y medios necesarios, así como de un servicio de Protección Radiológica que vigila, en todo momento, el cumplimiento de la normativa vigente en esta materia.

Las irradiaciones se han efectuado en el reactor experimental tipo piscina JEN-1, dotado de tubos verticales de irradiación, con un flujo neutrónico promedio de 5×10^{11} neutrones-cm⁻².s⁻¹.

Los residuos radiactivos generados durante la investigación se han segregado, en recipientes normalizados, para ser tratados según los métodos empleados en la JEN.

3.1. METODOLOGIA

Se describe en este apartado los reactivos y productos químicos empleados, los equipos con los que se han realizado las mediciones, las técnicas analíticas que se han seguido y el procedimiento operativo elaborado para el estudio de las distintas variables que intervienen en el proceso.

3.1.1. Reactivos, productos y equipos

REACTIVOS.- Además de los reactivos convencionales se han utilizado otros que, por su especial significación, se citan a continuación:

- Óxido de molibdeno, MoO_3 ,
- Cloruro de rutenio, $\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
- Alfa benzoin oxima al 2 % en etanol.

PRODUCTOS.- Al igual que para los reactivos se mencionarán, de todos los productos empleados, los de mayor relevancia:

- Plata metálica, obtenida por reducción, con granalla de Zn, de AgNO_3 ,
- Tetrafluoruro de uranio y fluoruro doble de uranio y sodio, provenientes de partidas de estos materiales, en estado pulverulento, existentes en la JEN. Se han analizado sus composiciones, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla 3.1 (*).

(*) Se desea agradecer a la Sección de Química Analítica de la JEN, la realización de los análisis.

TABLA 3.1

Composición porcentual de los fluoruros de uranio (IV) empleados

Material (1) Compo- nentes	UF₄ (A)	UF₄ (B)	NaUF₅
U_{total} (%)	74,7	75,8	63,2
Oxidos de U (%)	1,4	0,3	0,2
Na⁺ (%)	-	-	7,4
F⁻ (%)	22,8	23,1	24,3

Nota: Los análisis de trazas, por espectrografía de emisión, han dado como resultado la ausencia de contaminantes a niveles significativos.

(1) El UF₄ tipo A y B fue obtenido en lecho fluidizado y el NaUF₅ por vía húmeda.

EQUIPOS.- Aparte del instrumental de laboratorio habitual se ha utilizado:

- Analizador multicanal INTERTECHNIQUE de 4096 canales con detector semiconductor de Ge(Li) acoplado a una computadora de 16 K para el tratamiento electrónico de datos,
- Homogeneizador Spex/Mill Mixez.

3.1.2. Métodos radiométricos

La determinación cualitativa y cuantitativa de la distribución de los productos de fisión, entre las diversas fases de las operaciones de que consta el procedimiento, se ha efectuado por espectrometría de radiación gamma, en la forma que se explicará más adelante. Estas determinaciones implican siempre la preparación de unos patrones radiactivos de referencia obtenidos de la siguiente forma:

- Patrón general

Se disuelve un alícuota del fluoruro de uranio irradiado en solución de carbonato sódico al 20%, a la que se añaden unas gotas de agua oxigenada. La mezcla se agita sin calefacción hasta que se alcanza la disolución total. La solución obtenida se afora con agua destilada.

En la Fig. 3.1 se muestra el espectro gamma correspondiente a este patrón.

El patrón general se utiliza para la determinación de cualquier producto de fisión excepto el molibdeno-99.

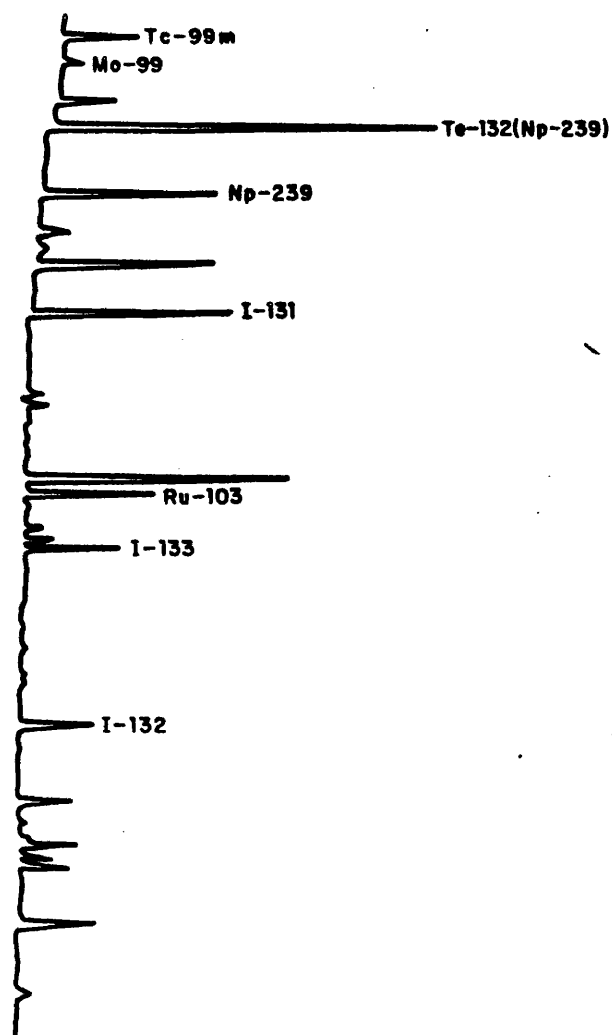


Fig. 3.1.- Espectro gamma del patrón general.

- Patrón de molibdeno

Se disuelve un alícuota del fluoruro de uranio irradiado en ácido nítrico 0,1 N, al que se añade nitrato de aluminio en una proporción de 2,5 g por gramo de material irradiado; durante la disolución, realizada en un matraz de ataque provisto de agitación y refrigeración a reflujo, se adicionan unas gotas de agua oxigenada. Tras la disolución se ajusta la acidez libre a 1 N y se precipita el molibdeno con alfa benzoín oxima enfriada en un baño de hielo; el precipitado formado se separa en frío por filtración y se disuelve en caliente con solución de hidróxido sódico 0,6 N.

En la Fig. 3.2 se muestra el espectro gamma correspondiente a este patrón.

La utilización de este patrón se justifica por resultar adecuado, en orden a obtener una mayor exactitud y fiabilidad, determinar el molibdeno-99 a través del fotopico de 140 kev de su descendiente el tecnecio-99m, una vez establecido el equilibrio (aproximadamente después de 24 horas de reposo de la muestra procesada).

Tanto en los patrones anteriormente mencionados como en las muestras problema se han considerado, a fines cualitativos y cuantitativos, los siguientes fotopicos correspondientes a las energías que se señalan a continuación:

- Molibdeno-99 (a través del tecnecio-99m a 140 kev),
- Rutenio-103 (a 497,10 kev),
- Yodo-131 (a 364,46 kev),

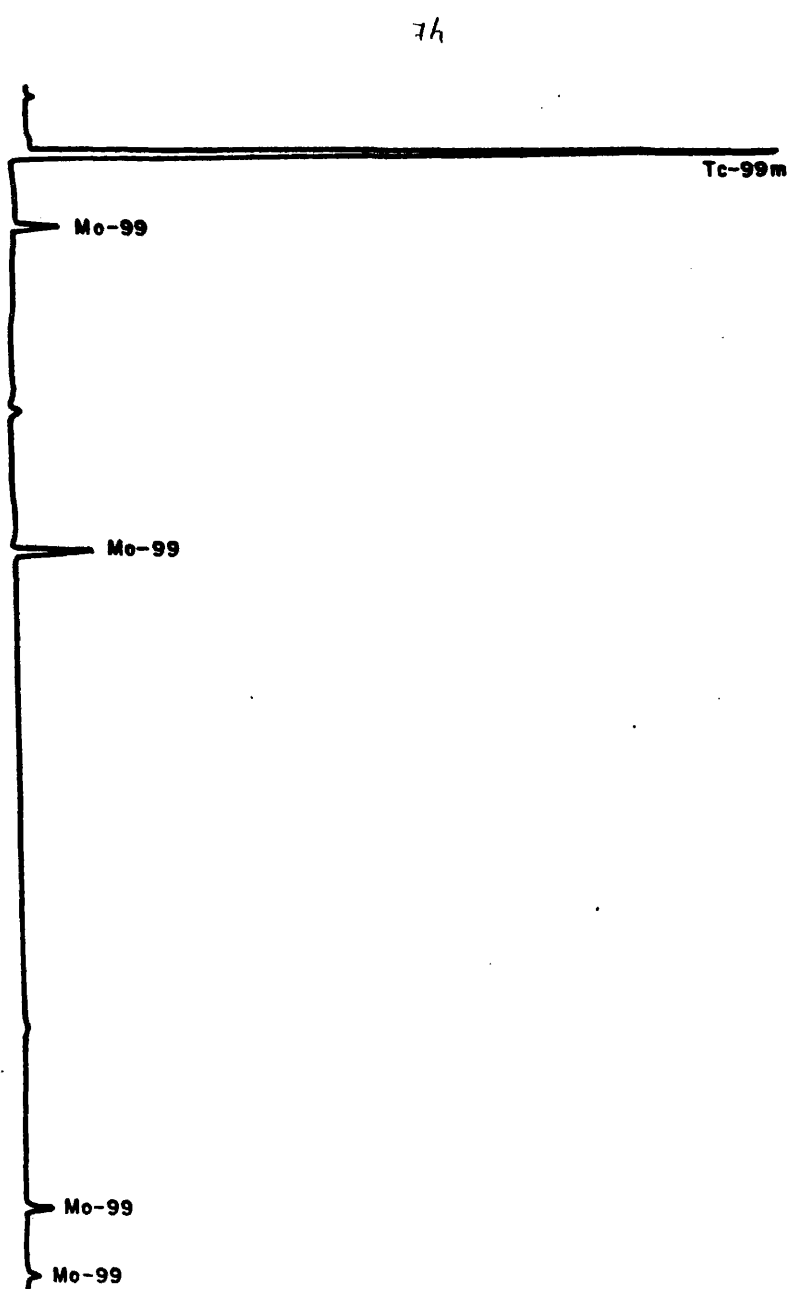


Fig. 3.2.- Espectro gamma del patrón de molibdeno-99.

- Teluro-132 (a través del yodo-132 a 666,68 kev),
- Xenón-133 (a 80,99 kev),
- Cesio-137 (a 661,64 kev).

Para la determinación de la cantidad de un cierto radionucleido, presente en una mezcla de los mismos, mediante espectrometría gamma, se ha procedido de la siguiente forma:

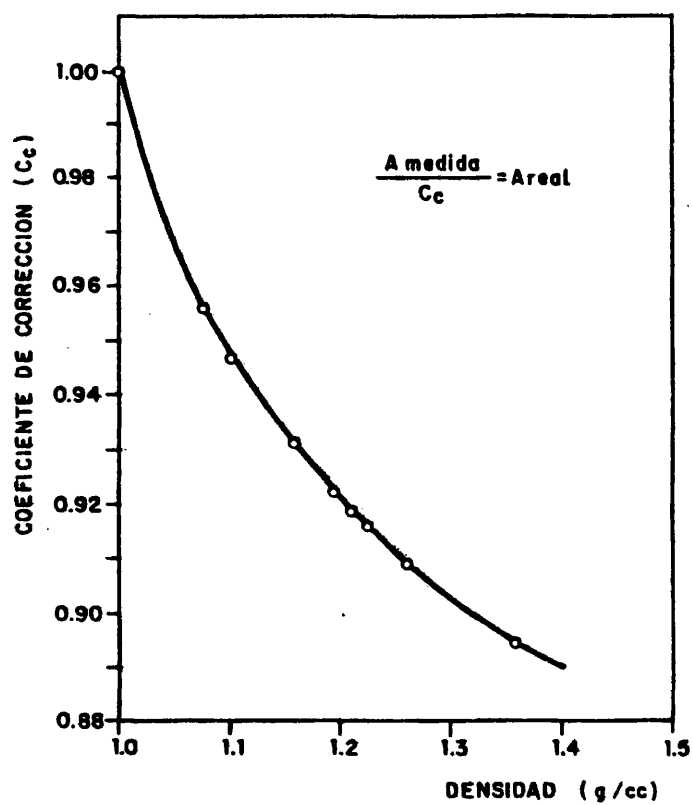
- 1) Se identifican los fotopicos, en las muestras y en los patrones, mediante calibración de energía del espectrofotómetro gamma.

Para esta calibración se utiliza un patrón de radio-226 que permite obtener la correlación entre el número del canal y la energía del mismo.

- 2) Se miden las áreas de los fotopicos, descontando el ruido de fondo, durante el tiempo de recuento seleccionado en función de la actividad de las muestras.
- 3) Se corrigen los resultados obtenidos en 2) por autoabsorción y tiempo muerto.

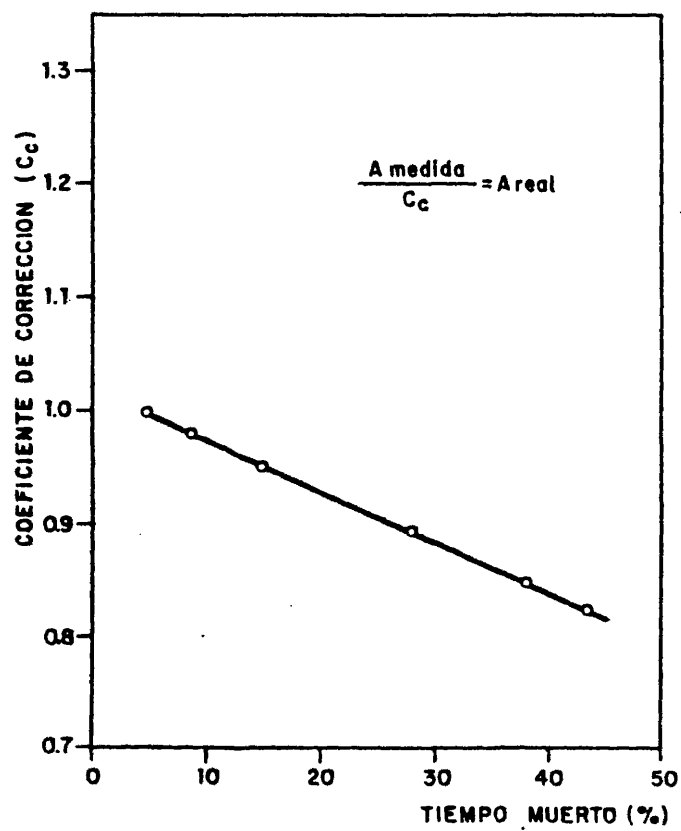
A fin de cuantificar la influencia de la autoabsorción se obtuvo la curva que se muestra en la Fig. 3.3(a), mediante un ensayo con trazador de molibdeno-99. Como puede observarse, la importancia de la autoabsorción es prácticamente nula cuando la concentración de la solución alcalina es inferior a 1 N, o lo que es lo mismo, cuando la densidad de la solución alcalina es próxima a 1 g/cc.

Adquiere una gran relevancia también el hecho de que al determinar la actividad de un radionucleido en una



A = Actividad

Fig. 3.3(a).- Corrección por autoabsorción.



A = Actividad

Fig. 3.3(b).- Corrección por tiempo muerto.

mezcla, se encuentre acompañado por un gran número de otros de forma que, como se muestra en la Fig. 3.3(b), la actividad total de la muestra influye sobre el tiempo muerto del detector, lo que se refleja en una distorsión de los datos obtenidos de no ser corregidos por este concepto. Así, y para el molibdeno-99, la actividad determinada es inferior a la real si el tiempo muerto del aparato de medida es superior al 5 %.

- 4) Se comparan las medidas obtenidas en 2) y corregidas según 3) entre las muestras y los patrones, a fin de obtener el rendimiento de las distintas etapas del procedimiento.

Los errores asociados con los resultados obtenidos, mediante la aplicación de la metodología citada, se han valorado en un 5 %.

3.1.3. Procedimiento operativo

Aunque en otro lugar de esta Memoria se ha indicado ya que durante el trabajo en un laboratorio radiquímico han de observarse las medidas pertinentes de Protección Radiológica, quizás conviene recordar aquí que la experimentación realizada con productos de fisión ha hecho necesaria la adopción de especiales precauciones durante su manipulación; éstas se han cifrado, básicamente, en el empleo de ropas especiales y guantes, el control del campo de radiación donde se encuentra el operador, el seguimiento de las con-

centraciones ambientales de ciertos radionucleidos volátiles, especialmente el yodo, y la medición frecuente, mediante monitores adecuados, para detectar posibles contaminaciones superficiales de personas y equipos. Asimismo, el personal que interviene en ensayos radioquímicos con material radiactivo, va provisto de dosímetros, a fin de determinar periódicamente la dosis de radiación absorbida.

En el estudio de las variables que intervienen en el proceso se ha aplicado, sistemáticamente, el procedimiento operativo que se describe a continuación:

Irradiación

Se irradian muestras de 1 a 4 g de un fluoruro de uranio (IV) natural^(*), doblemente encapsuladas en viales de aluminio roscados, en el tubo vertical del reactor JEN-1 a una fluencia neutrónica comprendida entre 10^{15} y 2×10^{16} neutrones. cm^{-2} . Tras un tiempo de enfriamiento variable, 6 a 48 horas, la muestra irradiada se introduce en un blindaje adecuado para su traslado a los laboratorios radioquímicos.

En aquellos casos en que el material irradiado se emplea para realizar series experimentales, que requieren una gran cantidad de masa, se diluye y homogeneiza (Homogeneizador Spex/Mill Mixez) con material no irradiado de la misma naturaleza. Del material irradiado, diluido o no, se to-

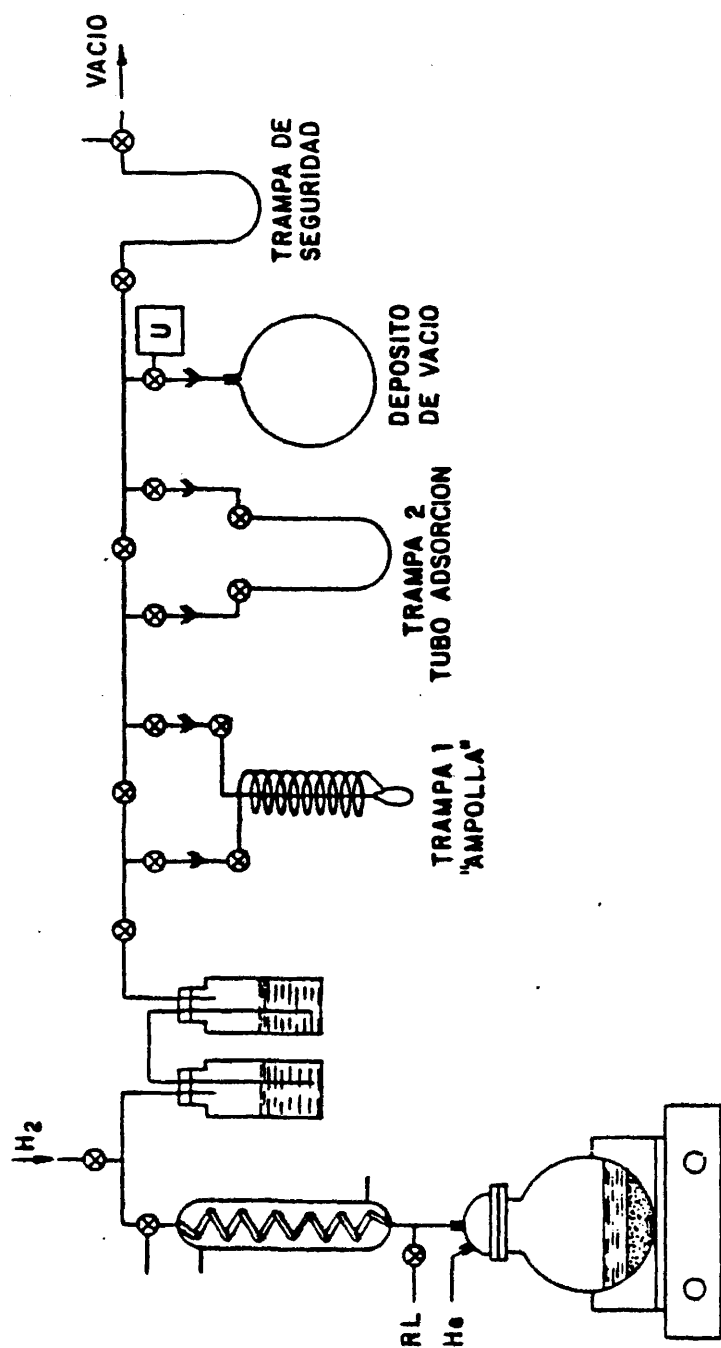
^{*} Se refiere a la composición isotópica del uranio.

man alícuotas, por pesada, para la preparación de los patrones y de las muestras.

Ataque

El equipo experimental, en el que se ha llevado a cabo el ataque químico de la muestra irradiada, consta de un matraz de reacción provisto de un refrigerante de reflujo, un desecador de gases y un sistema de adsorción de los mismos según se representa en la Fig. 3.4. Las trampas de adsorción constituyen una pequeña línea de vacío que permite su tratamiento posterior. Dichas trampas pueden estar rellenas de cloruro sódico o carbón activo en función de la finalidad que se persiga. Antes de cada experimentación se desplaza la atmósfera de aire mediante barrido con helio y se acondicionan las trampas. El sistema permite la utilización o no, simultáneamente, de los citados tipos de trampa.

Cada alícuota se ataca con un volumen de disolución alcalina de 10 ml por gramo de muestra irradiada (salvo cuando se estudia la relación de fases como variable del sistema). La solución alcalina contiene, habitualmente, además del hidróxido sódico de la normalidad deseada, 1 mg de portador de molibdeno, en forma de molibdato, y 1 mg de portador de rutenio, en forma de cloruro de rutenio (III). Los ataques se realizan en caliente, a la temperatura de ebullición de la mezcla, bajo agitación y refrigeración a reflujo, siendo su duración, en general, de 2 horas. La corriente de helio se mantiene, durante toda la reacción, a unos 10 ml/min.



RL = Reactivos líquidos

Fig. 3.4.- Equipo experimental.

Durante el ataque se desprenden los gases nobles de fisión que, tras ser secados en un borboteador de ácido sulfúrico, se adsorben sobre la trampa de ClNa en polvo, a la temperatura del nitrógeno líquido.

En el ataque alcalino, el fluoruro verde de uranio se transforma en un hidróxido negro de uranio (IV) insoluble en este medio y fácilmente decantable.

Filtración

Concluido el ataque se separa por filtración, a la temperatura ambiente, el hidróxido formado en placas filtrantes de vidrio fritado del nº 4; el residuo se lava con sosa de la misma normalidad, evacuándose la fase sólida a residuos.

Adsorción en columna de plata (Ag^0)

El filtrado alcalino se hace pasar a través de una columna de Ag^0 , a una velocidad que no es crítica ($< 10 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$), a fin de retener los radioyodos de fisión. La columna tiene 1 cm de diámetro, y contiene 1 g de Ag en polvo de tamaño de malla $< 140 \text{ mesh}$. Previo a su uso la columna se acondiciona por lavado sucesivo con NO_3H 1N, H_2O y NaOH 1N.

El efluente de la columna, conteniendo el molibdeno, se segrega para su posterior purificación. Por lo que respecta al yodo retenido, se desadsorbe de la columna de plata con un volumen inferior a 10 ml de una solución de $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ ó

SNa_2 10^{-2} molar. Este eluido constituye la fracción de la que se recupera el yodo-131 de fisión.

Purificación del molibdeno-99

Al efluente alcalino de la columna de Ag se le añaden 2,5 g de $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ por gramo de material irradiado, a continuación se acidifica, con ácido nítrico, hasta obtener una disolución con una acidez libre 1N.

La purificación del molibdeno-99 puede llevarse a cabo por precipitación con alfa benzoín oxima, o por adsorción en columna de alúmina como se explica a continuación.

En el primer caso, el molibdeno-99, en forma de ácido molíbdico, se precipita con 2,5 ml de la solución de alfa benzoín oxima en baño de hielo. El precipitado se separa por filtración con placa de vidrio fritado del nº 3, se lava con NO_3H 1N y se disuelve con solución de NaOH 0,6N en caliente.

La purificación con alfa benzoín oxima puede repetirse acidificando la disolución alcalina, no siendo necesaria la adición de más $(\text{NO}_3)_3\text{Al} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. En la disolución final de molibdeno, el reactivo precipitante se elimina por paso de la disolución alcalina a través de una columna de 3 g de carbón activo, preequilibrada con NaOH 0,6N.

En el segundo caso, la solución ácida, conteniendo el molibdeno, se hace pasar a una velocidad del orden de 10 ml/min a través de una columna de 1 cm de diámetro que contiene 4 g de alúmina. La columna se acondiciona por lavado con

NO_3H 1M, H_2O y NH_4OH 10^{-2}M , eluyéndose el molibdeno-99 retenido en ella con NH_4OH 1M.

Purificación del yodo-131

La solución de sulfuro que contiene los radioyodos de fisión se transvasa a un equipo experimental de destilación de yodo.

La destilación se lleva a cabo transcurrida una semana, a fin de que decaigan los radioyodos de vida corta. La destilación se verifica en medio ácido oxidante por adición de 10 ml de SO_4H_2 co y 2 ml de H_2O_2 . El destilado de yodo se recoge en una disolución de NaOH 0,1M y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1M, siendo opcional la adición de SO_3Na_2 como reductor. El destilado obtenido es el producto final para la obtención de yodo-131.

Purificación del xenón-133

El tratamiento, para la purificación del xenón-133, se inicia con la evacuación del depósito de vacío por conexión de éste a la bomba. La eliminación de los gases permanentes de la trampa de retención de ClNa se efectúa por conexión de ésta, mantenida a la temperatura del nitrógeno líquido, al depósito evacuado de vacío. Normalmente las operaciones hasta aquí descritas se repiten cinco veces.

A continuación se lleva a cabo la destilación del xenón-133 desde la trampa de retención, a la temperatura ambiente, a la "ampolla", mantenida en N_2 líquido, por conexión directa trampa-ampolla durante $\frac{1}{2}$ hora. El producto final, contenido en la ampolla, es el xenón-133.

3.2. RESULTADOS

La aplicación del procedimiento operativo descrito en el apartado 3.1.3., con la salvedad de la variable específica objeto de estudio en cada caso, ha permitido la obtención de los resultados que se detallan a continuación, ordenados en función de la secuencia de operaciones unitarias del proceso. Tales operaciones son: ataque-filtración, adsorción en columna de plata y purificación de cada uno de los tres radionucleidos de interés.

3.2.1. Proceso de ataque-filtración

Este proceso corresponde a las partes del mismo epígrafe del procedimiento operativo. En él se produce un importante fraccionamiento de los radionucleidos de fisión presentes, de modo que la mayoría de los productos de fisión de naturaleza catiónica, en medio alcalino, quedan adsorbidos en la fase sólida (hidróxido de uranio IV), mientras que los elementos de naturaleza aniónica en dicho medio pasan a la fase líquida pudiéndose separar por filtración. A continuación se precisan con más detalle estos aspectos.

3.2.1.1. Fraccionamiento de nucleidos

El ataque en medio básico del material irradiado produce la aparición de tres fases; una solución alcalina que contiene, fundamentalmente, molibdeno-99 y yodo-131 junto con trazas de rutenio y telurio, así como el cesio-137 por ser éste un catión cuyo hidróxido es soluble

en medio alcalino; una fase gaseosa que contiene los gases nobles de fisión, y un residuo sólido donde se encuentra el uranio no fisionado y la casi totalidad de los productos de fisión además del fluoruro sódico que corresponde a la alcalinidad del medio, según los resultados experimentales presentados en la Tabla 3.2 y Fig. 3.5.

En la Fig. 3.6^(*) se presentan, a efectos comparativos, una representación gráfica de un conjunto de espectros de radiación gamma correspondientes a las fracciones que se indican a continuación:

- a) Tetrafluoruro de uranio irradiado
- b) Gases nobles de fisión
- c) Solución alcalina
- d) Fase sólida residual

pudiéndose visualizar el fraccionamiento anteriormente indicado.

En la Fig. 3.6 d, puede apreciarse como, junto con el uranio y el resto de los productos actínidos (neptunio-239, neptunio-240), quedan adsorbidos sobre el residuo sólido los radionucleidos de las tierras raras (cerio-143), de los ele

(*) Se ha de advertir que esta representación es válida a efectos cualitativos pero no cuantitativos, debido a que se trata de espectros en escala logarítmica dispuestos, según conveniencia, para una buena visualización e identificación de los fotopicos de los radionucleidos implicados en el proceso.

TABLA 3.2

Solubilidad del FNa en hidróxido sódico

(a temperatura ambiente $\sim 20^{\circ}\text{C}$)

<u>Concentración NaOH</u> (Normalidad)	<u>Solubilidad FNa</u> (g FNa/100 ml NaOH)
0	4,6
2,5	3,0
5,0	0,9
7,5	0,2
10,0	0,1

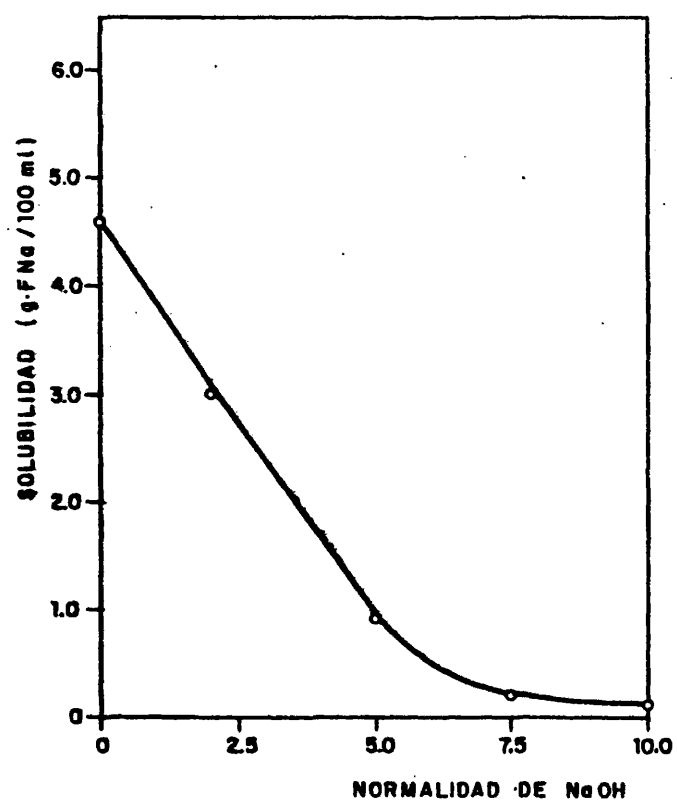


Fig. 3.5.- Solubilidad del FNa en hidróxido sódico (a temperatura ambiente).

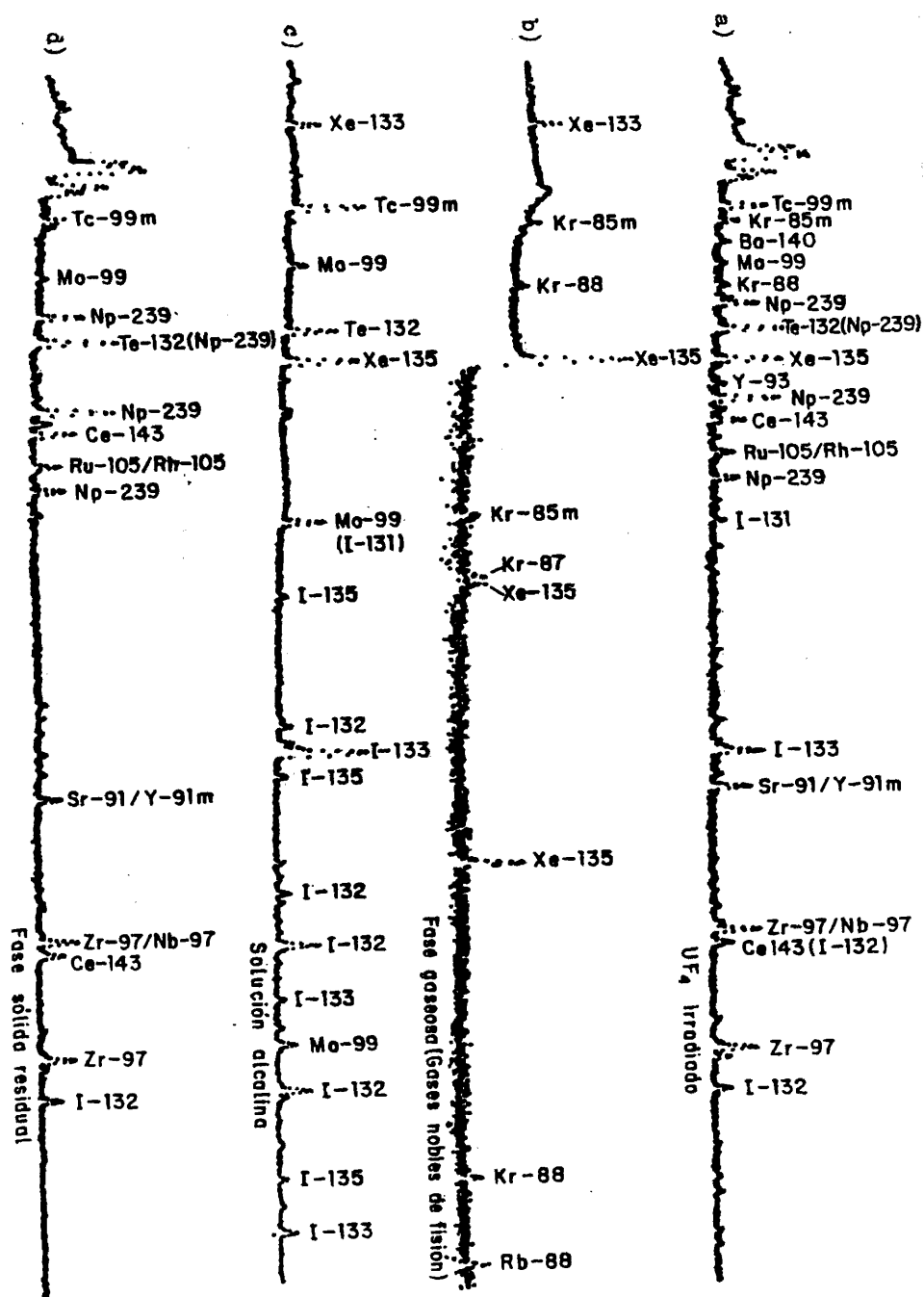


Fig. 3.6.- Espectro gamma de las fracciones que intervienen en el proceso de ataque alcalino.

mentos de transición (circonio-97, niobio-97, ytrio-91, rutenio-103), así como de los alcalinos (bario-140, estroncio-91). Mención especial merecen aquellos radionucleidos que pasan a la solución alcalina en un porcentaje medible de su actividad, como rutenio-103 y telurio-132. En la fase gasosa, Fig. 3.6 b, se observa solamente la presencia de los radisótopos del criptón y xenón de fisión, así como los descendientes de éstos. En la fase líquida, Fig. 3.6 c, se encuentran, fundamentalmente, además del molibdeno-99 y los radioyodos de fisión con sus descendientes, un pequeño porcentaje de telurio-132 y rutenio-103.

A continuación se presentan los rendimientos de separación obtenidos para los tres radionucleidos de interés en esta Memoria.

3.2.1.2. Rendimiento del molibdeno-99

En el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 influyen: la presencia de portador de molibdeno, la concentración de álcali, el contenido en óxido de uranio del material blanco y el tiempo de reacción. Cada uno de estos factores se trata de forma separada a continuación.

3.2.1.2.a. Influencia del portador de molibdeno

Habiéndose observado que el molibdeno libre de portador sufre una fuerte adsorción sobre la fase sólida a bajas concentraciones de álcali, se han verificado los experimentos necesarios para poner de manifiesto la in-

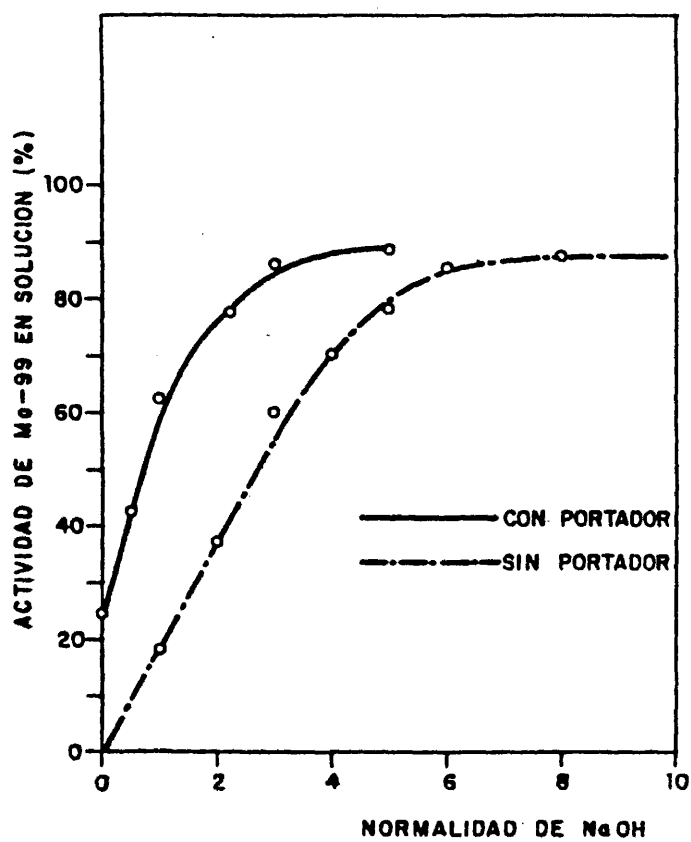


Fig. 3.7.- Variación del rendimiento con la presencia de portador de molibdeno (VI).

fluencia del portador de molibdeno en el mantenimiento en solución del molibdeno-99. Los resultados obtenidos, utilizando como material blanco UF_4-A , se presentan en la Fig. 3.7, en donde puede apreciarse que en ausencia de portador es necesaria una concentración de álcali libre muy alta para alcanzar rendimientos próximos al 90 %, que es el máximo que puede conseguirse por este procedimiento.

Se ha estudiado también, la posible variación del rendimiento de recuperación de molibdeno-99 en función de la cantidad de portador añadida, concluyéndose que, por encima de 1 mg de portador de molibdeno (VI) por cada 10 g de material irradiado, el rendimiento no experimenta variación al aumentar la cantidad de portador.

De los resultados obtenidos se deduce la conveniencia de utilizar en el procedimiento operativo una solución alcalina que contenga portador de molibdeno, en forma de molibdato, en la proporción de 1 mg por cada 10 g de material irradiado.

3.2.1.2.b. Influencia de la concentración de álcali

Comprobada la influencia positiva del empleo de portador de molibdeno (VI), se han llevado a cabo una serie de experiencias a fin de comprobar la variación del rendimiento con la concentración final de la solución alcalina resultante del ataque. El estudio se ha efectuado sobre blancos de irradiación de distinta naturaleza: UF_4 y

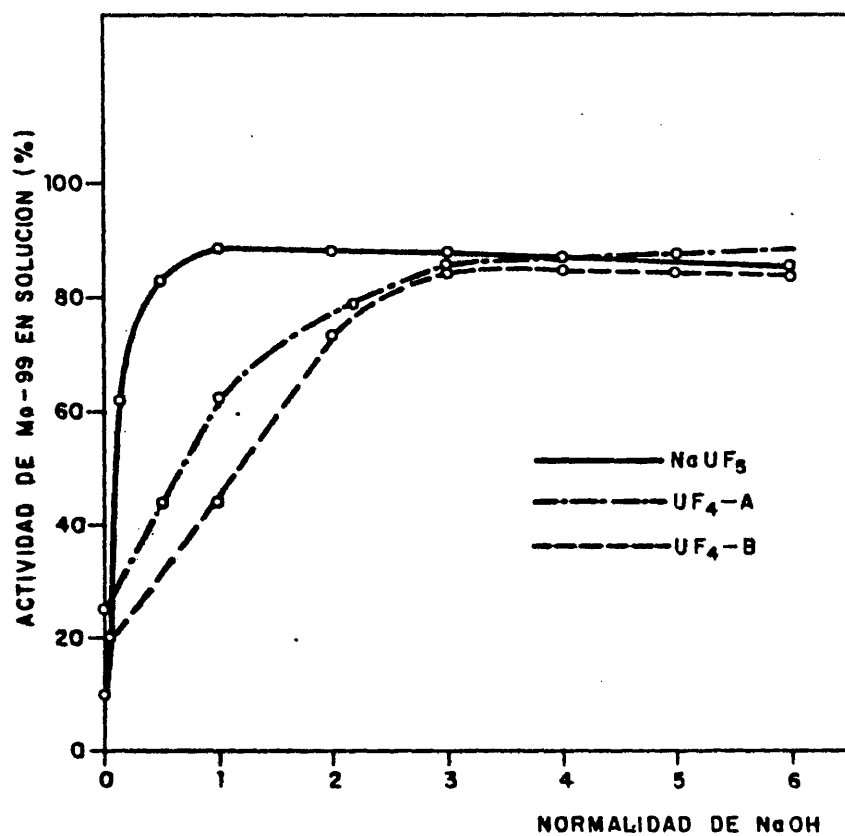


Fig. 3.8.- Variación del rendimiento con la normalidad del hidróxido sódico.

9h

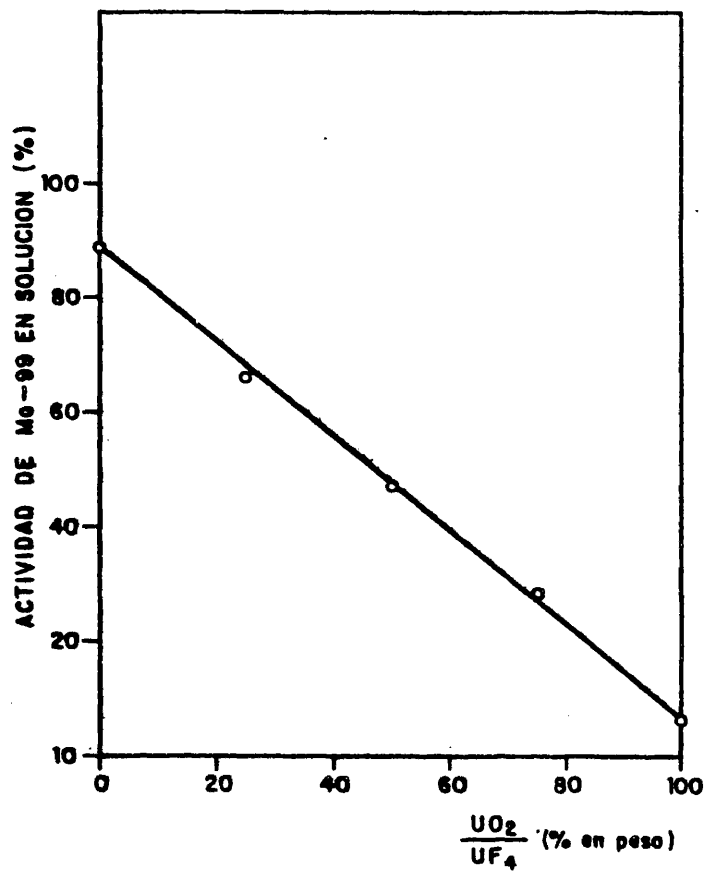


Fig. 3.9.- Variación del rendimiento con el contenido en UO_2 .

NaUF_5 (véase Tabla 3.1).

Como resultado del trabajo experimental realizado se han obtenido los datos que se recogen en la Fig. 3.8, donde se ha representado el rendimiento para molibdeno-99 en función de la concentración final de la solución alcalina, así como del tipo de material blanco irradiado.

Si bien el empleo de un fluoruro doble de uranio y sodio mejora el rendimiento de molibdeno-99 a bajas concentraciones de álcali, su uso introduce la presencia de sodio que origina problemas radiológicos importantes como se verá más adelante (véase 5.1.3).

3.2.1.2.c. Influencia del contenido en óxido de uranio

Una impureza frecuente en el fluoruro de uranio cuando se obtiene por reducción del óxido en lecho fluidizado es el óxido de uranio (véase Tabla 3.1). Habida cuenta de que éste no sufre metátesis en medio alcalino, su presencia disminuirá el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 como puede observarse en la Fig. 3.9, en la cual se presentan los resultados obtenidos, por el tratamiento habitual, en mezclas sintéticas de óxido de uranio (UO_2) y tetrafluoruro de uranio (UF_4) irradiadas.

3.2.1.2.d. Influencia del tiempo de reacción

Al igual que en el caso anterior, el tiempo de reacción está relacionado con el rendimiento de re

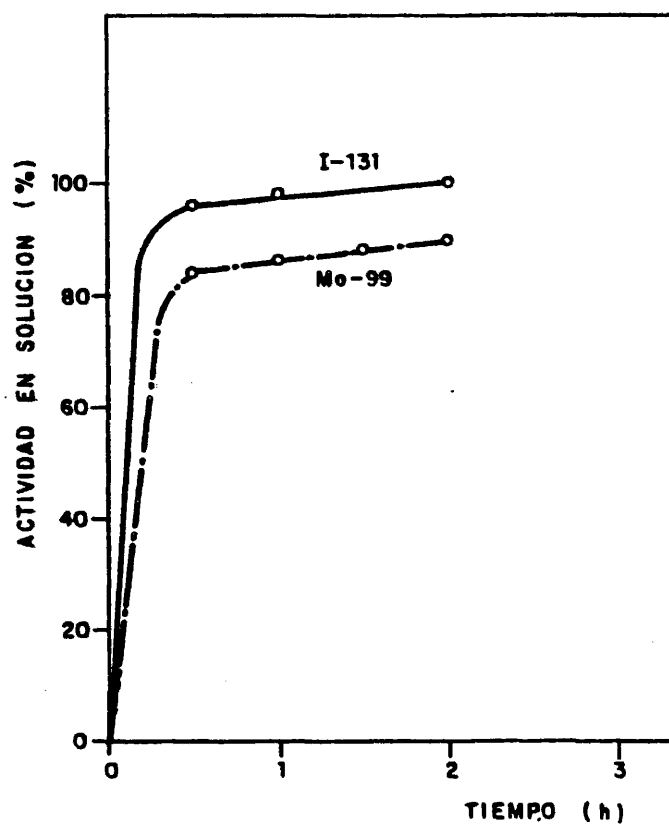


Fig. 3.10.- Variación del rendimiento con el tiempo de reacción.

recuperación de molibdeno-99 a través del grado de transformación de la fase sólida.

En relación con esta variable se ha observado (véase Fig. 3.10) que la reacción es total después de media hora para muestras de 2 a 5 g, una vez iniciada la ebullición de la mezcla y siempre que la relación de fases sea de 10 ml de reactivo alcalino por gramo de material irradiado.

En la Fig. 3.10 se presentan también los resultados de recuperación para yodo-131, pudiéndose apreciar la mayor facilidad de este radionucleido para abandonar la fase sólida.

Por lo que respecta al molibdeno-99, existe un porcentaje de un 10 % que queda retenido en la fase sólida independientemente de que el tiempo de reacción se alargue de forma indefinida por encima del umbral correspondiente a 1 hora.

3.2.1.2.e. Ensayos de adsorción con trazador

Según se ha podido apreciar en las gráficas de presentación de resultados, el rendimiento en la extracción alcalina de molibdeno-99 de fisión nunca ha sido superior al 90 %, lo que ha conducido a suponer que el 10 % restante queda adsorbido en la fase sólida resultante del ataque.

A fin de cuantificar la importancia de este fenómeno se han realizado una serie de ensayos con fluoruro doble de uranio y sodio (haluro de uranio que en los ensayos de recuperación de molibdeno-99 había dado los rendimientos más ele

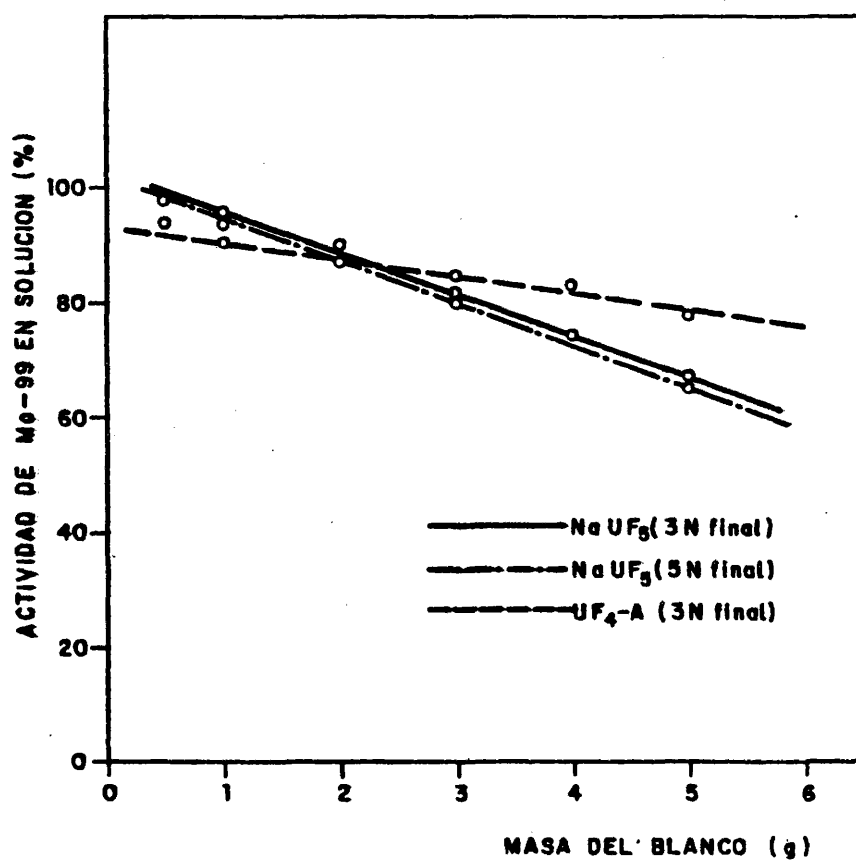


Fig. 3.11.- Variación del rendimiento con la masa del blanco.

vados).

En los ensayos de adsorción se ha considerado la variación del rendimiento de recuperación de molibdeno-99 respecto a las dos variables siguientes: relación de fases y concentración final de la solución alcalina.

En el primer caso se ha estudiado la evolución del rendimiento al aumentar la masa de material irradiado, manteniendo constante la cantidad de reactivo alcalino. A fin de comprobar tan sólo la influencia de la adsorción los ensayos se han efectuado como sigue: a la fase sólida, constituida por material de uranio sin irradiar, se le añade 1 mg de portador de molibdeno (VI) y otro de rutenio (III), 2 ml de trazador de molibdeno-99, libre de portador (en solución alcalina) y hasta completar 20 ml del reactivo alcalino de la concentración necesaria para conseguir una normalidad final de la solución alcalina igual a 3 ó 5N. La mezcla se calienta y agita durante una hora de la misma forma en que se efectúan los ensayos de ataque alcalino. Como resultado de los mismos se han obtenido los datos que se recogen en la Fig. 3.11 y que muestran como al disminuir la relación entre las fases, o lo que es lo mismo, al aumentar la cantidad de material en la fase sólida, para un mismo volumen de fase líquida, la adsorción aumenta, disminuyendo el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 por este concepto.

En segundo lugar se ha determinado la adsorción de molibdeno-99 en función de la concentración final de la solu-

100

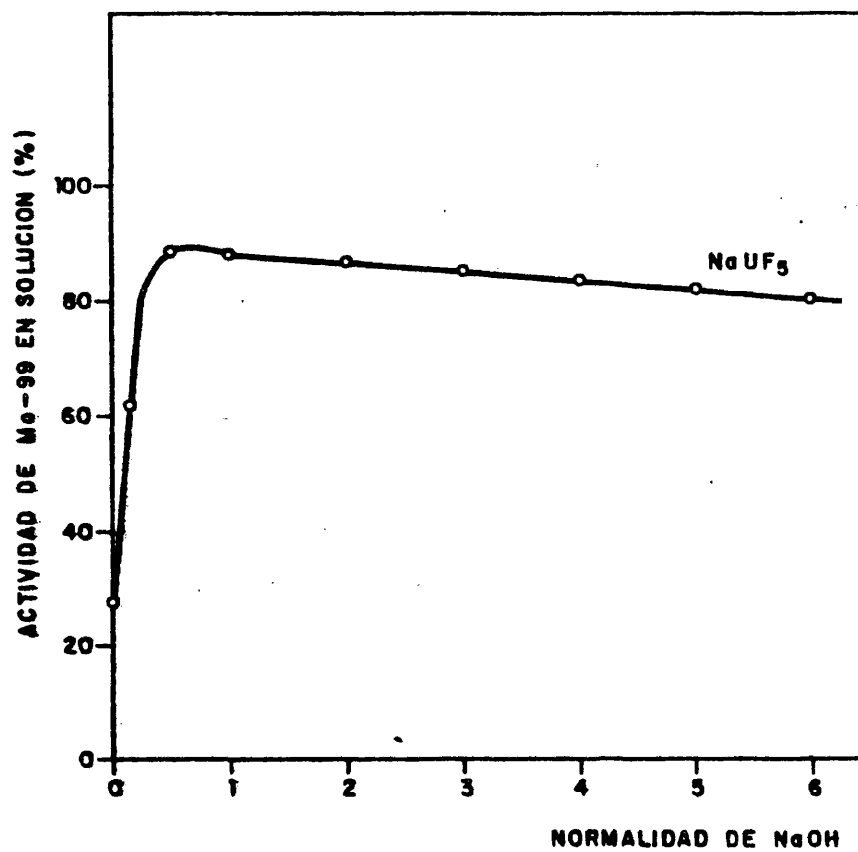


Fig. 3.12.- Influencia de la concentración final de álcali sobre la adsorción de molibdeno-99.

ción alcalina. Los ensayos se han realizado de manera similar a los anteriores, si bien en este caso, la relación de fases ha permanecido constante variando tan sólo la concentración del reactivo alcalino. Se tomaron, para toda la serie experimental, 2 g de NaUF_5 y 20 ml de fase líquida alcalina. Los resultados obtenidos están reflejados en la Fig. 3.12, observándose como la adsorción aumenta al hacerlo la normalidad final de la solución alcalina.

3.2.1.3. Rendimiento del yodo-131

Como resultado de la reacción de metátesis en medio alcalino pasan a la solución, cuantitativamente, los radioyodos de fisión que se encuentran, fundamentalmente, en forma de anión yoduro. A diferencia del medio ácido, el alcalino evita la volatilización de los radioyodos y ofrece la posibilidad de recuperar, de forma cuantitativa, el yodo-131 contenido en la mezcla de yodos de fisión.

El rendimiento de recuperación de este radisótopo es sólo función del grado de metátesis o transformación de la fase sólida, siendo del 100 % cuando ésta es cuantitativa. En la experimentación realizada se han obtenido siempre rendimientos para el yodo-131 superiores al 95 %.

3.2.1.4. Rendimiento del xenón-133

El ataque del material de uranio irradiado en medio básico evita la volatilización de cualquier radionucleido presente, excepto los de los gases nobles de fisión.

La fase gaseosa, que así aparece, está constituida, casi exclusivamente, por los radionucleidos del xenón, ya que a irradiaciones cortas, del orden de días, la producción de criptón-85 es baja debido a su largo periodo de semidesintegración.

A consecuencia de la facilidad de difusión de los gases nobles, la liberación del xenón-133 del blanco irradiado es cuantitativa media hora después de iniciada la transformación por ataque alcalino. Como en el caso del yodo-131, el rendimiento para xenón-133 no es función ni de la relación de fases ni de la concentración final de la solución alcalina.

En todas las series experimentales realizadas el rendimiento para el xenón-133 fue del 100 %.

3.2.1.5. Principales contaminantes

Según se ha dicho anteriormente el ataque alcalino del material irradiado conduce a la separación de dos fases, una gaseosa y otra líquida en las que se encuentran los radionucleidos cuya recuperación es objeto de este estudio.

Aunque la fase gaseosa contiene, como único radionucleido de interés, el xenón-133 a continuación se indicará algunos posibles contaminantes de periodo corto que le acompañan, en el caso de que el ataque se realice inmediatamente después de la irradiación. Igualmente se indicará, posteriormente, los principales contaminantes del molibdeno-99 y yodo-131

presentes en la fase líquida separada por filtración.

3.2.1.5.a. Fase gaseosa

El ataque alcalino llevado a cabo con refrigeración a reflujo y lavado en un borboteador de ácido sulfúrico, bajo una corriente de helio, conduce a la liberación de una fracción gaseosa compuesta, exclusivamente, por gases nobles de fisión.

Mediante el estudio del espectro gamma de la fracción gaseosa retenida en una trampa de ClNa , a la temperatura del nitrógeno líquido, se ha podido detectar (para tiempos de enfriamiento del blanco irradiado inferiores a 2 horas) la presencia de criptón-85m, criptón-87, criptón-88, xenón-133m, xenón-135 y rubidio-88 (hijo del criptón-88). También se produce criptón-85, cuya presencia no ha sido posible detectar a causa de los tiempos de irradiación tan bajos de estos experimentos.

Aparte de los contaminantes radiactivos mencionados, la fase gaseosa contiene el gas helio de arrastre, así como trazas de gases permanentes adsorbidos en el blanco irradiado, al ser un polvo con una gran superficie específica.

Más adelante se tratará de la obtención de xenón-133 exento tanto de contaminantes radiactivos, como de gases permanentes.

3.2.1.5.b. Fase líquida de filtración

Los principales radionucleidos detectados en el filtrado alcalino, aparte del molibdeno-99 y de

los radioyodos de fisión y sus descendientes, son los radisótopos del telurio, número másico 129, 131 y 132, y los radisótopos del rutenio, número másico 103 y 106, quizá por la tendencia a presentarse en forma aniónica en medio alcalino como teluratos o rutenatos, así como el cesio-137.

En ausencia de portadores de rutenio y telurio el porcentaje de estos contaminantes, estimados a través de sus radisótopos telurio-132 y rutenio-103, son los que se presentan en la Fig. 3.13. En dicha figura se observa que la presencia de telurio-132 es de muy escasa significación incluso a concentraciones de álcalis bajas, que es cuando se alcanza su valor más elevado.

Por el contrario, la contaminación de rutenio es mucho más significativa a medida que aumenta la concentración de álcali. El hecho, no obstante, de que estos contaminantes sean muy molestos se debe a que el primero da lugar al yodo-132, así como por la complejidad de su espectro gamma, en cuanto al segundo, por tratarse de un radionucleido perteneciente a un elemento con un comportamiento químico muy anómalo, por todo lo cual se ha puesto especial interés en reducir al mínimo la presencia de estos contaminantes, mediante la adición de portadores.

De este modo se ha observado que la presencia de portadores de telurio, tanto en estado de oxidación +4 como +6, es negativa, favoreciendo el paso a la fase líquida de los radionucleidos del telurio. Por lo tanto, se desaconseja la adi

105

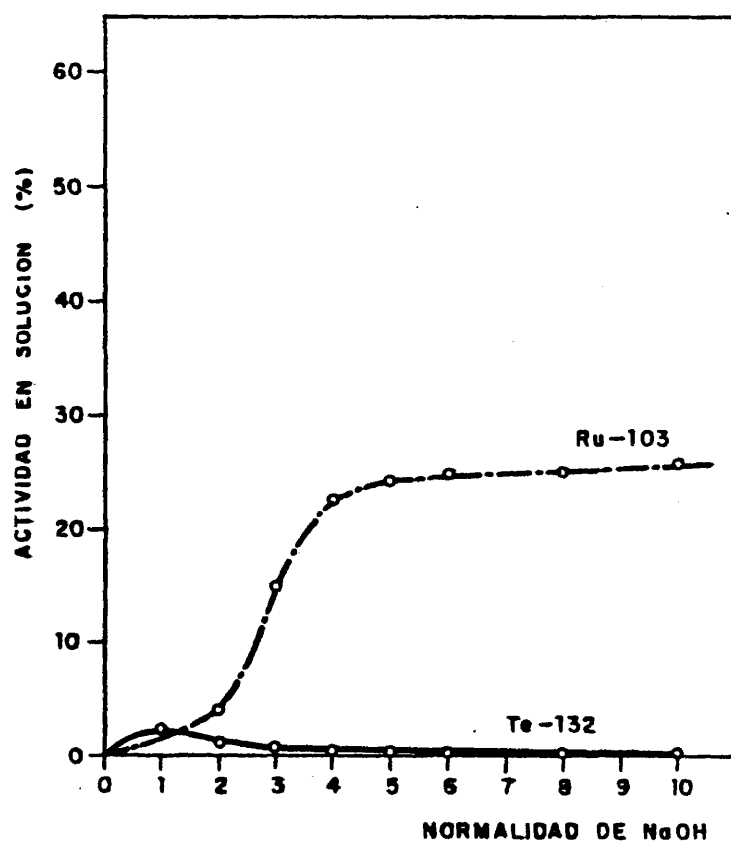


Fig. 3.13.- Contaminación de la fase líquida en ausencia de portadores de Ru y Te.

ción de portadores de telurio aceptándose la contaminación de aproximadamente el 2 % a que da lugar el ataque alcalino, la cual se eliminará en el proceso de purificación de molibdeno-99.

Por el contrario la adición de portador de rutenio (III), conforme queda recomendado en el procedimiento, permite reducir la contaminación de este radionucleido en la solución des de un 25 % aproximadamente hasta menos del 6 %.

Por tanto, el empleo de portador de rutenio (III) y la ausencia de portador de telurio contribuye, positivamente, a lograr un elevado grado de descontaminación respecto a dichos radionucleidos, en la solución alcalina que contiene al molibdeno y los radioyodos, obtenida según el procedimiento des crito.

3.2.2. Proceso de adsorción en columna de plata

La percolación, a través de una columna de plata, del filtrado obtenido en el proceso de ataque-filtración conduce a un nuevo fraccionamiento de radionucleidos de fisión consistente, esencialmente, en la separación de los radioyodos del molibdeno-99. A continuación se presentan, de forma detallada, los resultados experimentales obtenidos al respecto.

3.2.2.1. Fraccionamiento de nucleidos

Una columna de plata metálica en polvo ha demostrado poseer una excelente capacidad de adsorción de

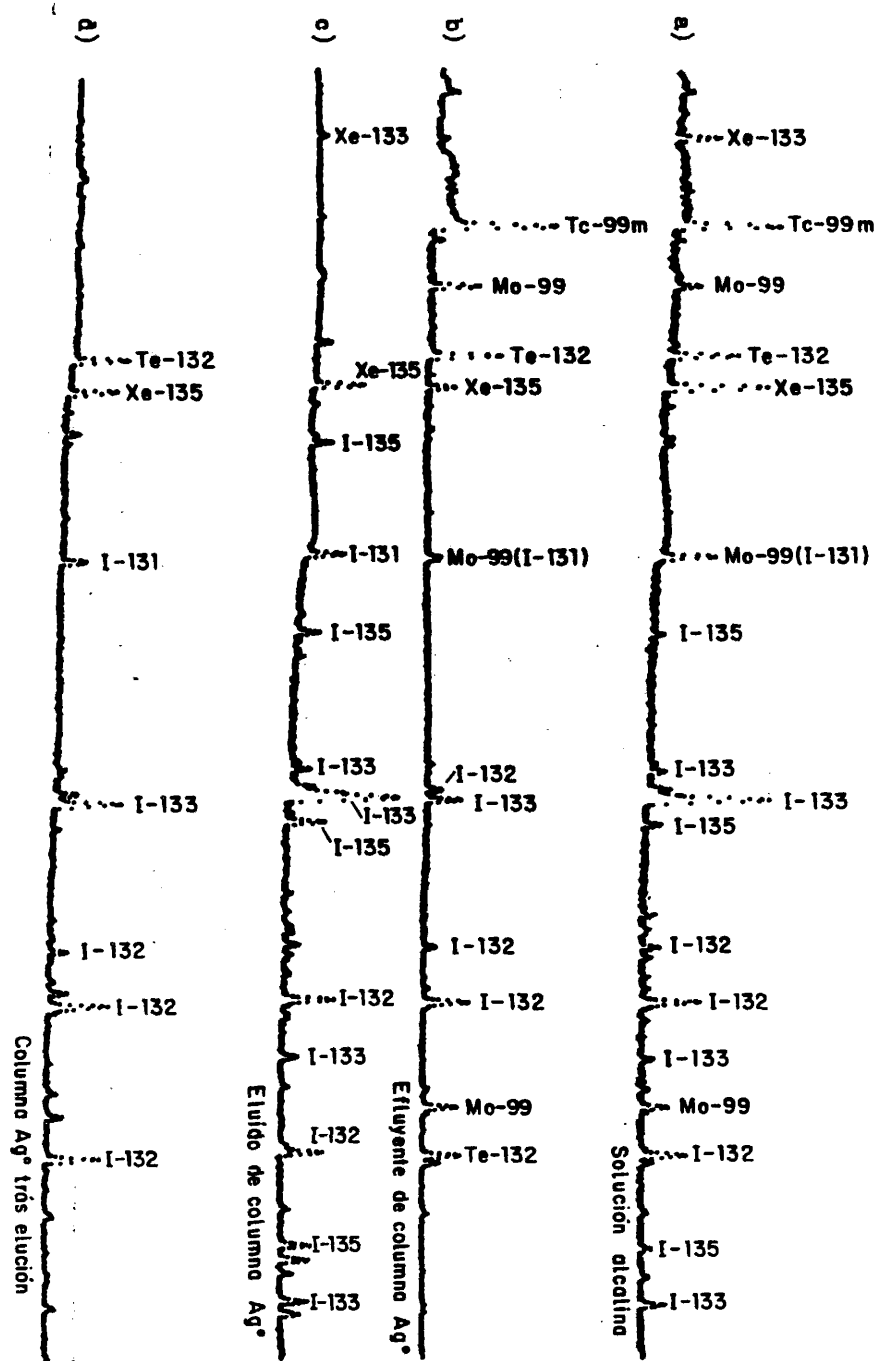


Fig. 3.14.- Espectro gamma de las fracciones que intervienen en el proceso de adsorción en columna de Ag_2O .

los radioyodos de fisión en medio alcalino, independientemente de la concentración hidroxílica, sin afectar el contenido de molibdeno de la solución. Esto permite la obtención de una disolución de molibdeno-99 prácticamente exenta de yodo radiactivo, lo que puede ser de gran interés a fin de evitar problemas de volatilización en el posterior cambio de pH de la solución de molibdeno. Además el yodo radiactivo adsorbido en la columna de plata es recuperable por elución con una disolución diluída de ión sulfuro, lo que servirá, a efectos de proceso, de solución de partida para la recuperación del yodo-131.

Los resultados del proceso de adsorción-elución de la columna de plata se presentan en la Fig. 3.14, que es una representación gráfica de un conjunto de espectros superpuestos correspondientes a las fracciones que se indican (véase pie de pág.86), en donde puede apreciarse que los radionucleidos contenidos en la solución alcalina, (Fig. 3.14 a) que se percola, molibdeno-99, tecnecio-99m, yodo-131, telurio-132, yodo-132, xenón-133, yodo-133, yodo-135 y xenón-135, se fraccionan de forma que el par molibdeno-99/tecnecio-99m pasa por la columna sin sufrir adsorción (Fig. 3.14 b, c y d), mientras que los radioyodos de fisión son retenidos, en su mayor parte, en la columna de plata de la cual son eluibles (Fig. 3.14 c y d).

El aspecto cuantitativo de lo tratado se presenta a continuación.

3.2.2.2. Rendimiento de adsorción del yodo

La retención de los radioyodos por la columna de plata es prácticamente cuantitativa cuando se sigue el procedimiento descrito. El porcentaje de yodo que acompaña al molibdeno oscila alrededor del 1 %, independientemente de la velocidad de paso a través de la columna y de la alcalinidad de la solución. Esta determinación se ha realizado haciendo uso del fotopico de 0,53 Mev del yodo-133, habida cuenta que el fotopico principal del yodo-131, a 0,364 Mev, coincide en parte con un pequeño fotopico del molibdeno-99 existente a 0,372 Mev.

3.2.2.3. Rendimiento de elución del yodo

En la Tabla 3.3 se presentan los datos de una curva de elución típica de los radioyodos adsorbidos en la columna de plata, utilizando como eluyente una disolución de sulfuro amónico de 10 $\mu\text{mol/ml}$. Esta curva ha sido obtenida mediante pesada de las fracciones eluidas, conocida la densidad de la solución de sulfuro, y medida relativa de la actividad de yodo eluido y remanente en la columna. Como puede apreciarse el nivel de recuperación de yodo es del orden del 94 %, con lo que el rendimiento global del proceso químico para el yodo, hasta este punto, es del orden del 93 %.

Estos mismos datos se visualizan en la Fig. 3.15, donde puede apreciarse el reducido volumen de eluyente en el

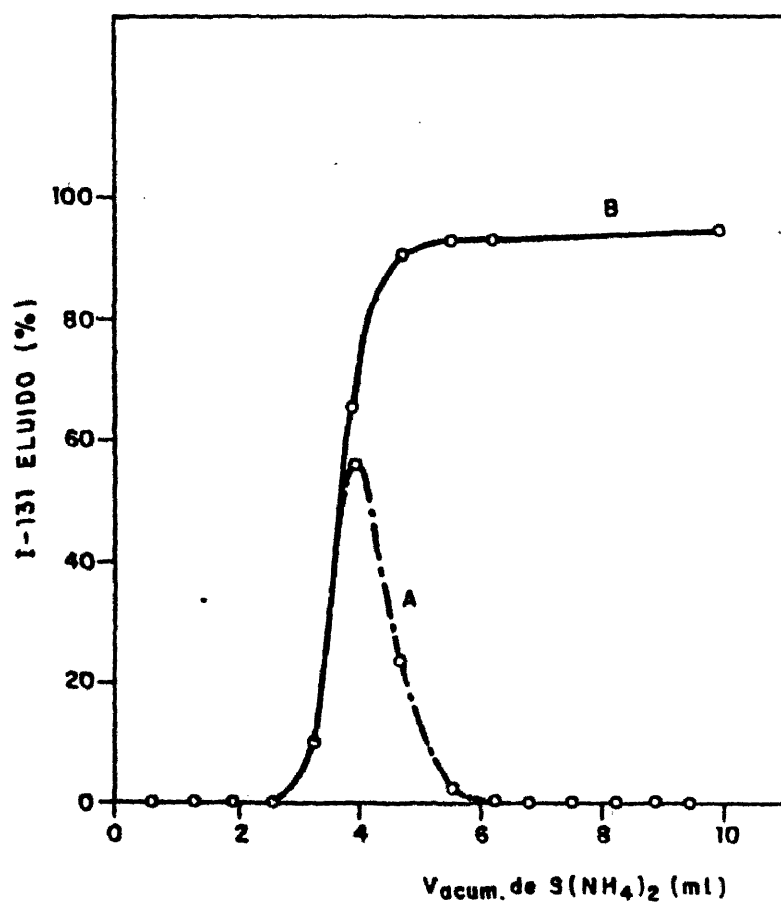
TABLA 3.3

Curva de elución de yodo-131

Peso de la $Ag^0 = 3,000 \text{ g}$

Eluyente = $S(NH_4)_2 \cdot 10^{-2} M$

Nº de la fracción	V. de eluyente (ml)		$\mu\text{mol } S^- / g Ag^0$		I-131 eluido (%)	
	fracción	acumulado	fracción	acumulado	fracción	acumulado
1	0,57	0,57	1,9	1,9	0	0
2	0,69	1,26	2,3	4,2	0	0
3	0,67	1,93	2,2	6,4	0	0
4	0,69	2,62	2,3	8,7	0	0
5	0,63	3,25	2,1	10,8	10,2	10,2
6	0,69	3,94	2,3	13,1	56,0	66,2
7	0,75	4,69	2,5	15,6	24,5	90,7
8	0,86	5,55	2,8	18,4	2,3	93,0
9	0,62	6,17	2,1	20,5	0,3	93,3
10	0,65	6,82	2,2	22,7	0,1	93,4
11	0,69	7,51	2,3	25,0	0,1	93,5
12	0,68	8,19	2,3	27,3	0	93,5
13	0,70	8,89	2,3	29,6	0	93,5
14	0,54	9,43	1,8	31,4	0	93,5
15	0,62	10,05	2,1	33,5	0	93,5
Columna eluida					6,5	



A = Actividad relativa por fracción.

B = Actividad relativa acumulada.

Fig. 3.15.- Curva de elución del yodo-131.



que está contenido la mayor parte de la actividad del yodo.

3.2.2.4. Principales contaminantes

De acuerdo con los resultados presentados anteriormente, en este punto del proceso se han segregado ya las tres fracciones principales para la obtención de los tres radionucleidos objeto de esta investigación.

Dejando aparte la fracción gaseosa que contiene al xenón-133 y que ya fué discutida en el apartado 3.2.1., en lo que sigue se precisan los contaminantes que aparecen en las soluciones de molibdeno-99 (efluente, Fig. 3.14 b) y de yodo-131 (eluido, Fig. 3.14 c).

3.2.2.4.a. Efluente

En el efluente de la columna está contenido el 100 % del par molibdeno-99/tecnecio-99m y del cesio-137 existentes en la solución alcalina, acompañado de aproximadamente el 1 % del yodo radiactivo no adsorbido en la columna, así como de trazas de telurio y rutenio que no han sido retenidas.

3.2.2.4.b. Eluido

El eluido de la columna con sulfuro contiene prácticamente la mezcla de radioyodos de fisión exentos de cualquier tipo de contaminante excepto mínimas trazas de telurio y rutenio.

Debe hacerse notar que, a consecuencia de la desintegración radiactiva de los radioyodos de fisión, se generan "in

situ^o xenón-133 y xenón-135, fundamentalmente, de los que es posible recuperar el primero por desplazamiento con un gas de arrastre.

A efectos de la posterior recuperación del yodo-131 debe tenerse en cuenta la presencia de los iones sulfuro y, eventualmente, su posible oxidación por productos radiolíticos de la disolución (OH^-).

3.2.3. Procesos de purificación

Durante las dos primeras etapas del procedimiento operativo se han generado: una fracción gaseosa conteniendo el xenón-133 y dos fracciones alcalinas conteniendo, una de ellas, el molibdeno-99 y la otra, el yodo-131. Aunque el nivel de contaminación radiactiva, de cada una de estas fracciones es pequeño, la obtención de estos radisótopos en calidad de alta pureza radiactiva contempla la purificación exhaustiva de los mismos. A continuación se describen los procedimientos de purificación empleados.

3.2.3.1. Purificación del molibdeno-99

Los principales contaminantes de la solución de partida para la obtención de molibdeno-99 son los radisótopos del telurio, yodo, rutenio y cesio, en proporciones inferiores al 6 % con respecto a sus actividades originales, salvo en el caso del cesio que se encuentra en su to-

talidad en esta fracción. Algunos^(*) de estos radionucleidos contaminantes pueden identificarse en la Fig. 3.16 a.

La purificación de molibdeno-99 puede realizarse, según se describió en el procedimiento operativo, por precipitación con alfa benzoín oxima o por adsorción en columna de alúmina. A continuación se describen los resultados obtenidos con cada uno de ellos, prestando especial atención no solo a la pureza radionucleídica del molibdeno-99 obtenido, sino también a su rendimiento de recuperación.

3.2.3.1.a. Precipitación con alfa benzoín oxima

La precipitación del molibdeno-99 con el reactivo alfa benzoín oxima permite eliminar de una forma casi total los contaminantes radiactivos de la fracción de molibdeno, como puede apreciarse en la Fig. 3.16 a y c. Los contaminantes y el tecnecio-99m permanecen en la solución ácida que se separa por filtración. El espectro de la Fig. 3.16 b corresponde a este filtrado, una vez desaparecido el tecnecio-99m por desintegración radiactiva.

El rendimiento de recuperación del molibdeno-99 obtenido por disolución del precipitado de alfa benzoín oxima es

(*) La proporción en que se presentan estos contaminantes depende del tiempo de irradiación y enfriamiento de la muestra. Cuando se ha querido precisar la presencia de contaminantes de periodo medio o largo (Cs-137 y Ru-103) se ha aumentado el tiempo de irradiación.

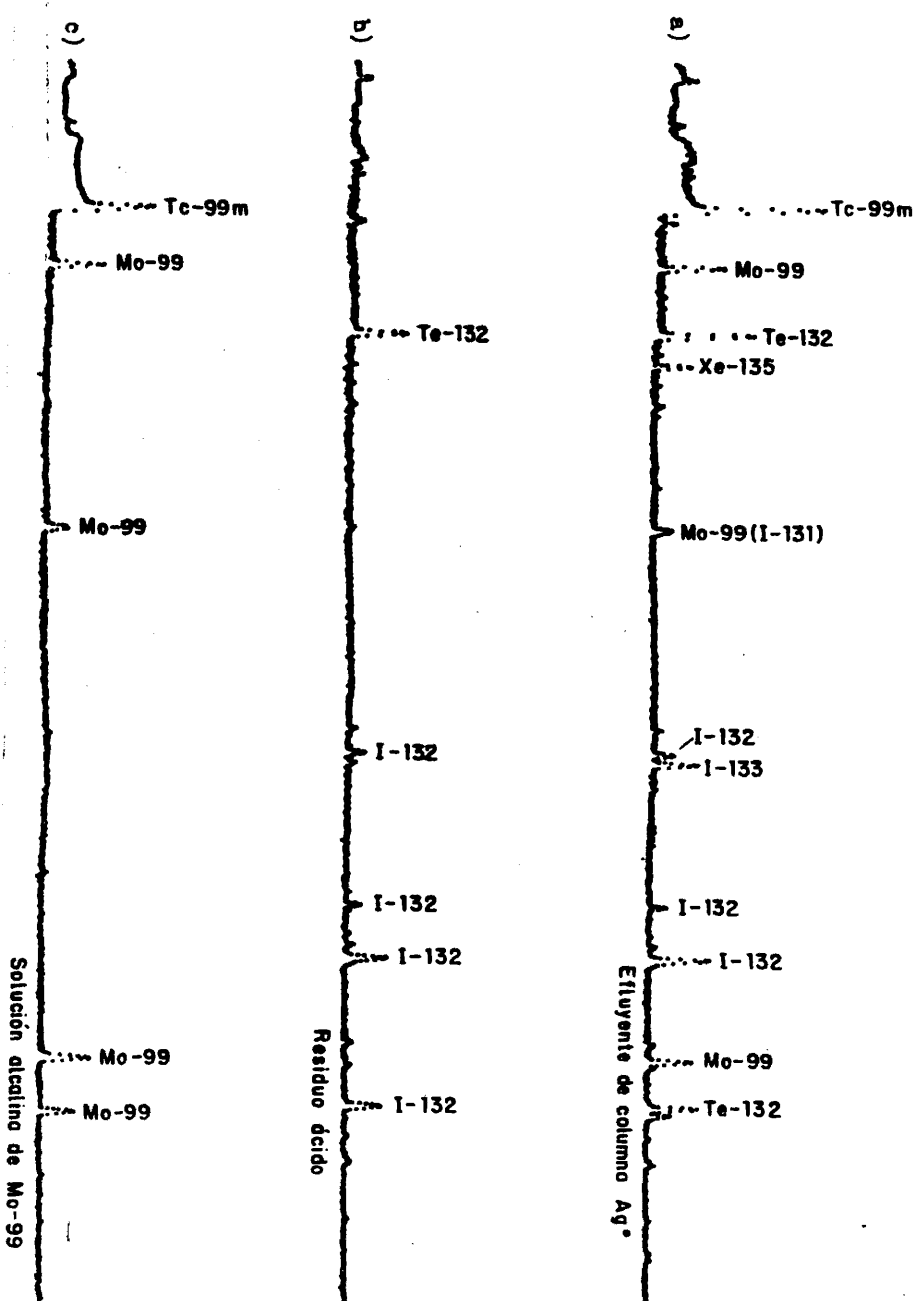


Fig. 3.16.- Espectro gamma de las fracciones que intervienen en el proceso de purificación del molibdeno-99.

superior al 98 %.

Este rendimiento puede empeorar sensiblemente con relación a lo referido anteriormente, cuando se emplean disoluciones envejecidas del reactivo precipitante, cuando existen en la solución oxidantes o iones F^- no complejados o cuando transcurre mucho tiempo entre la precipitación y la disolución del precipitado. El estudio efectuado de la solución de reactivo de precipitación utilizada mediante cromatografía en capa fina, empleando cromatoplaques de gel de sílice y celulosa y fase móvil de acetato de etilo-hexano 3:7, ha revelado un cierto grado de descomposición del reactivo cuando concurre alguna de las circunstancias mencionadas anteriormente.

El molibdeno-99 purificado tras la disolución del precipitado de alfa benzoín oxima contiene el agente precipitante, que es eliminado por el paso de la solución alcalina a través de una columna de carbón activo que retiene la alfa benzoín oxima y, eventualmente, trazas de yodo si las hubiera. La retención del par molibdeno-99/tecnecio-99m en la columna es inapreciable. Esta solución efluyente de la columna constituye el producto final de molibdeno-99, en la versión del procedimiento que utiliza esta vía alternativa de purificación.

3.2.3.1.b. Adsorción en columna de alúmina

Los contaminantes presentes en la disolución alcalina de molibdeno-99 efluyente de la columna de plata pueden ser eliminados, en mayor o menor grado, por ad-

gorción en columna de alúmina, según se describe en el procedimiento operativo. Los resultados obtenidos confirman, no obstante, la presencia de contaminaciones de yodo y rutenio radiactivo en la solución amoniacal en la que se ha recuperado el molibdeno-99 adsorbido en la columna. Dicha disolución presenta, asimismo, una concentración apreciable de iones Al^{3+} , cuya eliminación puede requerir, en algunos casos, una operación adicional.

El rendimiento de recuperación de molibdeno-99 que se ha conseguido por este método está comprendido entre el 86 y el 89 %, que es sensiblemente inferior al obtenido por el método de precipitación con alfa benzoin oxima.

3.2.3.2. Purificación del yodo-131

La fracción resultante de la elución de la columna de plata con ión sulfuro contiene la mezcla de radioyodos de fisión y mínimas cantidades de radisótopos del telurio y rutenio. En esta solución se van acumulando los radisótopos del xenón procedentes de la desintegración radiactiva de los radioyodos, especialmente xenón-133 y xenón-135.

La obtención de yodo-131 a partir de la solución anterior comprende dos etapas: una, de almacenamiento en la que el transcurso del tiempo permite la eliminación de los radionucleidos de periodo corto y, otra, de destilación del yodo-131 libre de portador.

La pequeña concentración de ión sulfuro presente en la

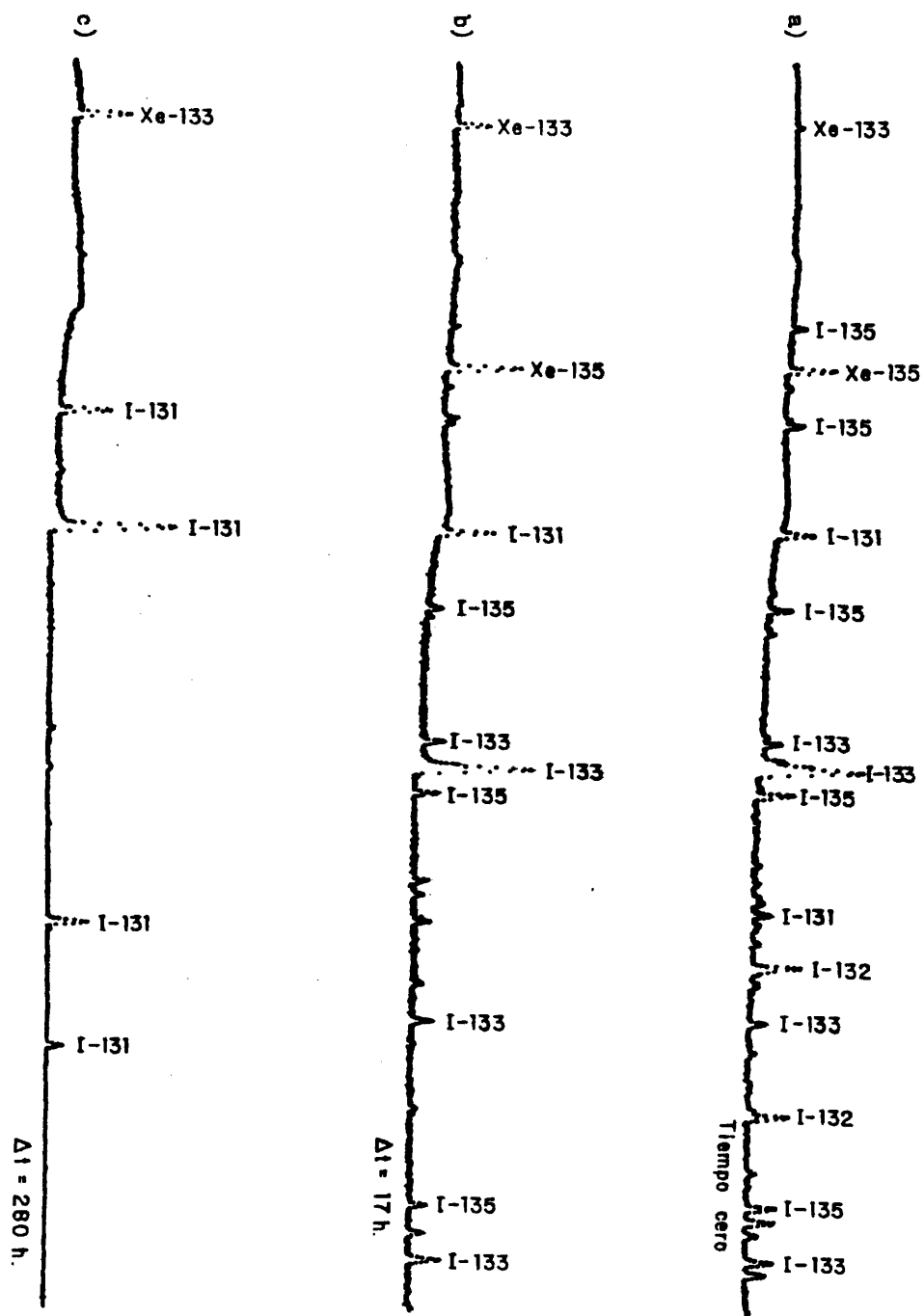
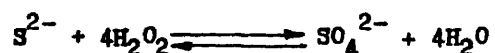


Fig. 3.17.- Espectro gamma de la evolución temporal de la fracción de radioyodos.

fracción de radioyodos no es problema para llevar a cabo la destilación, ya que ésta se hace en medio ácido oxidante ($\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$) en el que tiene lugar la reacción:



dando lugar a productos idénticos a los del medio de destilación. Por otro lado, el propio efecto oxidante de la radiación durante el tiempo de almacenamiento conduce, por sí mismo, a la oxidación del ión sulfuro, reduciendo la ya muy baja concentración original. Este almacenamiento hace posible también la generación de xenón-133, prácticamente puro, como consecuencia de la desintegración radiactiva del yodo-133. La fracción gaseosa, que puede originarse por desplazamiento del xenón-133 de la disolución, tiene interés como punto de partida para la obtención de este radisótopo exento de criptón-85.

3.2.3.2.a. Evolución temporal durante el almacenamiento

En la Fig. 3.17 se presentan los espectros correspondientes a la evolución temporal de la fracción de radioyodos, eluída de la columna de Ag (Fig. 3.17 a), tomándose como origen de tiempos el instante de su elución de la columna (Fig. 3.17 a). En ella puede apreciarse la consunción de los radionucleidos de periodo corto del yodo y xenón, para dar una solución final que contiene, prácticamente, solo yodo-131 y xenón-133.

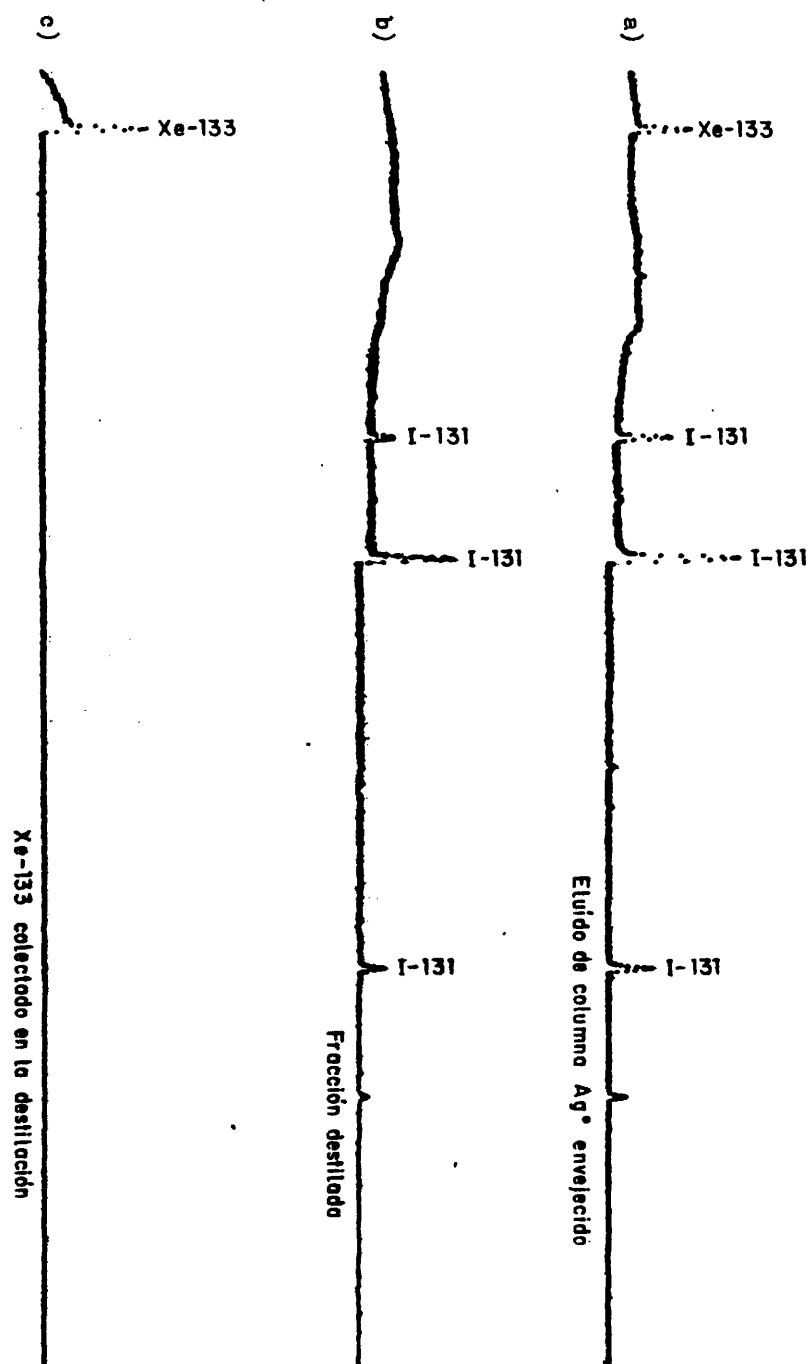


Fig. 3.18.- Espectro gamma de las fracciones que intervienen en el proceso de purificación del yodo-131.

La pureza radisotópica del yodo-131 depende, evidentemente, de la duración del periodo de almacenamiento, siendo suficiente, a efectos prácticos que sea, como mínimo, de una semana.

Las posibles impurezas no-isotópicas (apenas perceptibles en la Fig. 3.17 c) se eliminan en la etapa de destilación subsiguiente.

3.2.3.2.b. Destilación del yodo-131

La purificación del yodo-131 por destilación es una operación convencional en la producción de este radionucleido, ya sea originado en la fisión del uranio como en la activación neutrónica del elemento telurio. Esta operación, no obstante ser bien conocida, puede presentar dificultades en cuanto al rendimiento de yodo-131 destilado en el caso de que sea libre de portador.

En este caso los resultados obtenidos, en cuanto al porcentaje de yodo-131 destilado, oscilan alrededor del 90 %, siendo excelente la pureza radiactiva del producto obtenido, como puede verse en la Fig. 3.18 b. En la operación de destilación se separa el xenón-133, que puede ser colectado criogénicamente sobre ClNa , a la temperatura del nitrógeno líquido. La Fig. 3.18 c muestra dicha fracción de xenón-133.

3.2.3.3. Purificación del xenón-133

La fracción de gases nobles de fisión separada durante el ataque y adsorbida sobre cloruro sódico

contiene, fundamentalmente, los radisótopos del xenón de número másico 133 y 135 junto con los del criptón, de número másico, 85 y 88; la proporción en que se encuentran estos componentes radiactivos de la mezcla depende de la historia de la irradiación y enfriamiento del blanco. Concretamente, para las irradiaciones efectuadas en este estudio, no se ha podido detectar el criptón-85, que, en irradiaciones prolongadas podría tener especial importancia como contaminante del xenón-133.

La fracción gaseosa contiene además gases permanentes del aire, aparte del gas de arrastre, helio, procedentes de fenómenos de desadsorción producidos en el sistema durante el ataque.

La purificación del xenón-133 se verifica en dos etapas: una, por la propia desintegración de los radisótopos de periodo corto y, otra, por eliminación de los gases permanentes que pudieran acompañarle.

3.2.3.3.a. Evolución temporal

En la Fig. 3.19 a, se presenta el espectro gamma de la fracción de gases nobles de fisión obtenida cuando se procesa el material irradiado, aproximadamente, dos horas después del final de la irradiación, en estas condiciones es posible detectar los radionucleidos de los gases nobles antes mencionados, los cuales evolucionan con el tiempo hasta quedar reducida su composición al xenón-133 y xenón-133m exclusivamente (Fig. 3.19 a, b y c).

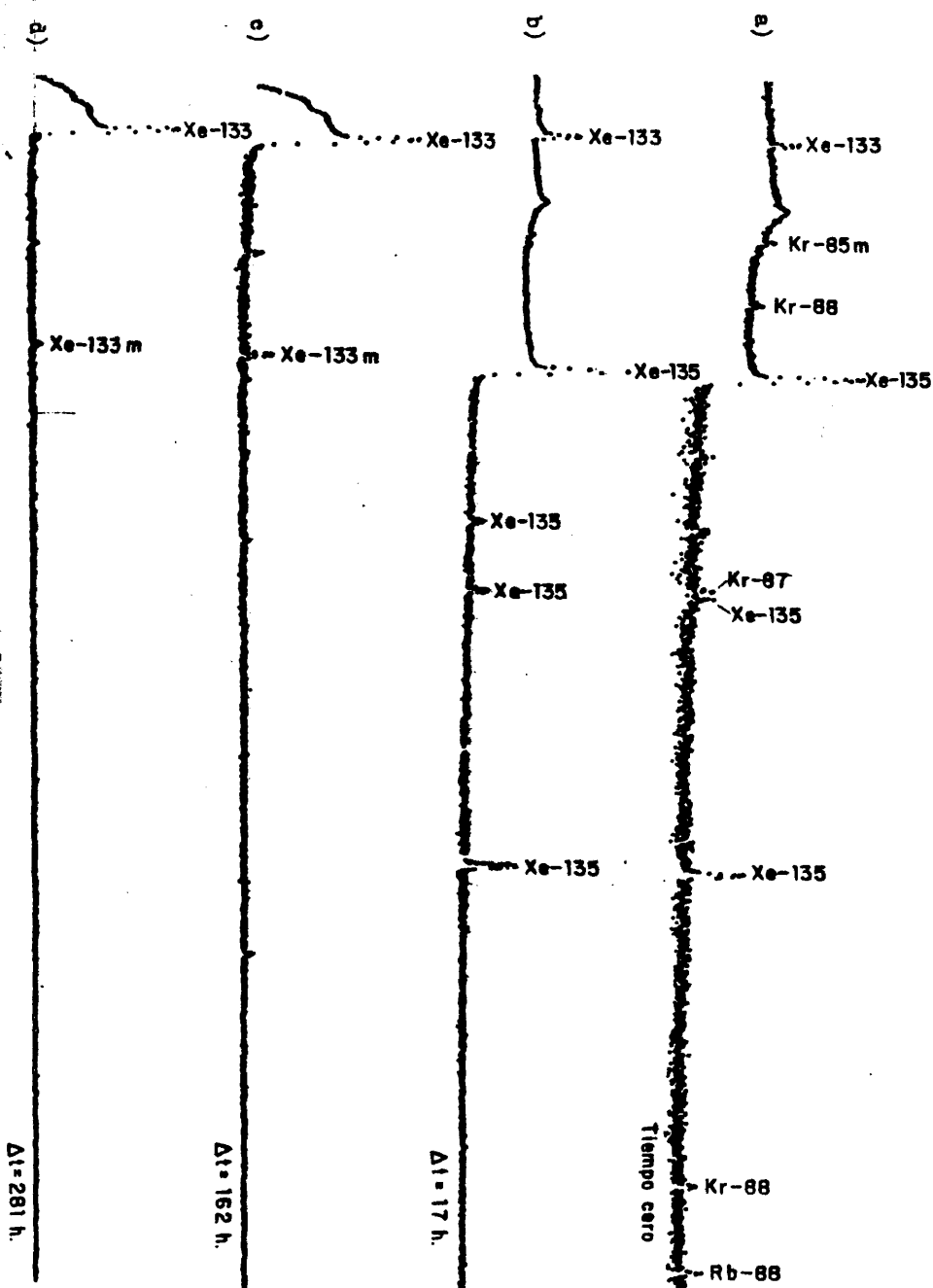


Fig. 3.19.- Espectro gamma de la evolución temporal de la fracción de gases nobles de fisión.

3.2.3.3.b. Eliminación de los gases permanentes

Los gases permanentes retenidos junto con el xenón-133 en la trampa de ClNa, así como el gas de arrastre remanente pueden ser separados de aquél, en su mayor parte, a la temperatura del nitrógeno líquido por destilación repetida, desde la trampa a un depósito previamente evacuado, sin que se produzcan pérdidas apreciables de xenón-133. Si la destilación se efectúa por conexión directa de la trampa de ClNa a la bomba de vacío, hay una pérdida de xenón-133 que es del orden del 20 %. Las pérdidas son mayores aún si la evacuación de los gases permanentes se realiza sobre una ampolla en la cual se han retenido criogénicamente, sin soporte físico de adsorción, los gases nobles de fisión.

El xenón-133 se recupera también por destilación, a temperatura ambiente, desde la trampa de ClNa, eliminados ya los gases permanentes, a una ampolla evacuada y a la temperatura del nitrógeno líquido. El rendimiento de recuperación es superior al 95 %.

3.2.4. Rendimientos globales de recuperación de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133

Las actividades recuperadas de estos radionucleidos a lo largo de las distintas fracciones significativas del proceso se recopilan, en forma porcentual, en la Tabla 3.4, donde se indican, además, los principales contaminantes de cada una de ellas.

TABLA 3.4

Rendimiento de separación de Mo-99, I-131 y Xe-133

Proceso	Fracción	Rendimiento porcentual acumulativo			Principales contaminantes
		Mo-99	I-131	Xe-133	
Ataque-filtración	Gaseosa	0	0	100	Kr-85m; Kr-87; Kr-88; Xe-133m; Xe-135. Cs-137(100 %); Ru-103; Ru-106; Te-129; Te-132.
	Filtrado alcalino	90	100	0	
Adsorción col. Ag	Efluente	90	< 1	*	Cs-137(100 %); I radiactivo. Xe-133; Xe-135; Te y Ru radiactivos.
	Eluido (S ²⁻)	0	95	*	
Purificación del Mo-99	Solución αBO (1)	88	0	0	I radiactivo; Ru radiactivo
	Eluido col. Al ₂ O ₃ (2)	78	0,1	0	
Purificación del I-131	Destilado	0	86	0	
Purificación del Xe-133	Destilado	0	0	95	

(1) Solución αBO = Solución del ppdo. de alfa benzoin oxima con Mo.

(2) Eluido amoniacoal 1N de Mo-99

* Se genera a partir del I-133

Se han recuadrado los rendimientos globales de recuperación

La pureza radiactiva de los productos finales de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, obtenidos por este procedimiento, es superior al 99,9 %, según el análisis cuantitativo por espectrometría gamma, excluidas las trazas de radionucleidos isotópicos.

En esta fase de investigación del procedimiento a escala de laboratorio, y debido a la baja actividad de los contaminantes radiactivos presentes en los productos finales no se ha puesto especial interés en la tipificación de la pureza radiactiva de cada uno de los radionucleidos obtenidos. La verificación de las especificaciones de pureza, a través de los factores de descontaminación, se llevará a cabo en la fase de planta piloto, aplicando los métodos analíticos pertinentes.

126 713

4. DISCUSION DE RESULTADOS

4. DISCUSION DE RESULTADOS

En la parte tercera de esta Memoria se han presentado los resultados experimentales obtenidos en la puesta a punto, a escala de laboratorio, de un procedimiento radioquímico de tratamiento de blancos de uranio (IV) irradiados para la producción de molibdeno-99, como radionucleido principal, y de yodo-131 y xenón-133 como radionucleidos importantes susceptibles de aprovechamiento adicional.

Una calificación global de los resultados presentados permite afirmar a priori que el método radioquímico elaborado ofrece ventajas manifiestas, con respecto a los procedimientos en uso en los principales centros mundiales de producción de radionucleidos.

A continuación se discuten los resultados concernientes a cada uno de los procesos en que se ha dividido el procedimiento operativo:

- ataque-filtración,
- adsorción en columna de plata,
- purificaciones específicas de
 - molibdeno-99,
 - yodo-131,
 - xenón-133.

Finalmente se lleva a cabo una discusión global del procedimiento a través de su diagrama bloque correspondiente, poniendo especial énfasis en las ventajas que las inno

vaciones introducidas presentan con respecto a los métodos habituales.

Por último, siendo el objeto final de la presente investigación la aplicación del procedimiento resultante a escala real, se incluye en esta Memoria una 5ª parte, previa al resumen y conclusiones, correspondiente a las bases de diseño de una instalación piloto que pudiera materializar el diagrama bloque elaborado.

4.1. PROCESO DE ATAQUE-FILTRACION

La conocida transformación en óxidos hidratados (Bolton, 1866) de los fluoruros y otros compuestos de uranio (IV), en medio alcalino no oxidante, se ha mostrado, por primera vez en la presente investigación, como un método muy eficaz para la obtención de los radionucleidos de fisión objeto de este estudio. Esta transformación es espontánea en condiciones operativas fácilmente asequibles en el laboratorio: temperatura de ebullición de la solución alcalina a presión normal, requiriendo un tiempo de procesamiento, para la transformación total, relativamente corto (menos de 2 horas, véase Fig. 3.10). Durante esta transformación parte del fluoruro sódico, que se genera, se insolubiliza (véase Fig. 3.5), dependiendo de la concentración de hidróxido sódico, lo que disminuye el porcentaje de ión fluoruro en solución y consiguientemente los problemas que presenta este ión en medio ácido.

El empleo de fluoruros de uranio (IV) como blancos de irradiación y la utilización de un ataque alcalino no oxidante, por el que aquéllos se transforman en un óxido insoluble de uranio hidratado sin generación de ninguna sustancia gaseosa, hace que el ataque empleado sea una operación extraordinariamente segura desde el punto de vista de Protección Radiológica; por otro lado, la condición alcalina del medio en que se realiza impide la volatilización de cualquier producto de fisión, a excepción de los

gases nobles, y por no generarse gases adicionales (H_2 , NH_3 , óxidos de N, etc.), a diferencia de los métodos existentes, evita la introducción de contaminantes químicos que pueden ser corrosivos o potencialmente peligrosos. Estas características pueden ser de decisiva importancia en la producción, a escala industrial, de los radionucleidos objeto de este estudio. Concretamente, para la producción de molibdeno-99 y de yodo-131 de fisión, este procedimiento de ataque puede conducir a un método que supere ampliamente a los hoy en día en uso, razón por la cual ha sido objeto de protección de derechos mediante patente (nº 503843 de fecha 10-7-81).

El proceso de ataque-filtración conduce a un fraccionamiento de los radionucleidos de fisión y activación en tres grandes grupos, físicamente adscritos a fases diferentes; solamente dos de estas fases, la gaseosa y el filtrado alcalino, son de utilidad para la recuperación posterior de los radionucleidos objeto de este estudio, mientras que la sólida, formada por una mezcla de hidróxido de uranio y fluoruro sódico, insolubles en medio alcalino, forma un residuo que contiene la mayoría de los productos radiactivos que se desean eliminar. Es decir, el proceso de ataque-filtración conduce a dos fracciones, altamente descontaminadas, de las que son fácilmente recuperables el xenón-133 de la fase gaseosa y el molibdeno-99 y yodo-131 de la fase líquida. Por lo tanto, este proceso no es solo radiológicamente seguro, sino un procedimiento radioquímico, bastante selectivo, de separación

previa de los radionucleidos de interés.

Si bien el proceso de ataque-filtración ofrece las ventajas que se acaban de mencionar, hay que apuntar también que produce un fraccionamiento perjudicial del molibdeno-99, que se traduce en una reducción apreciable en el rendimiento de recuperación del mismo, cifrada, en condiciones óptimas, en unas pérdidas inferiores al 15 %.

Los resultados presentados en las Figs. 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 y 3.11, indican que el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 depende de: la presencia o ausencia de portador de molibdeno inactivo añadido; la concentración de hidróxido libre al final del ataque; el posible contenido en óxidos de uranio del blanco irradiado; el tiempo de reacción y la adsorción en la fase sólida (precipitado resultante del ataque). A continuación se discuten los detalles más significativos de la influencia de las mencionadas variables en el rendimiento de recuperación de molibdeno-99.

En relación con la influencia del portador de molibdeno inactivo, añadido en forma de molibdato, se ha observado que aumenta el rendimiento de recuperación del molibdeno-99. Para conseguir este efecto basta la adición de 1 mg de portador de molibdeno, para las condiciones descritas en el procedimiento operativo, ya que cantidades superiores a la mencionada no tienen mayor efecto beneficioso sobre el rendimiento. Parece ser, por lo tanto, que la presencia de portador sirve, en este caso, para bloquear los centros activos de adsorción

existentes en la fase sólida. Hay, no obstante, una retención del molibdeno-99, por adsorción, del 10 - 12 % (véase Fig. 3.7), que parece producirse por un mecanismo que no guarda relación directa con la cantidad de portador.

La adición de portador de molibdeno, en la cantidad que se ha indicado anteriormente, no supone un inconveniente, a efectos prácticos, para la adsorción del molibdeno-99 en la columna de alúmina del generador (5 g), cuando el procedimiento se practique a escala real (100 Ci de Mo-99), dado que el portador de molibdeno contenido en la cantidad de solución radiactiva necesaria para cargar un generador (<1 Ci de Mo-99) será muy inferior a 1 mg, mientras que la capacidad de retención de la alúmina es de 20 mg de Mo^{6+} /g.

En cuanto a la influencia de la concentración final de álcali, se ha observado (véase Fig. 3.8) que ésta no influye en el rendimiento de recuperación del molibdeno-99, para concentraciones de hidróxido libre superiores a 3M. Para concentraciones inferiores, el rendimiento depende de la naturaleza del blanco irradiado, siendo de destacar que los rendimientos son especialmente elevados en el caso del NaUF_5 , alcanzando un valor máximo del 89 % para una concentración de sosa final igual a 1N. Asimismo, es de interés resaltar el rápido crecimiento del rendimiento con la concentración de hidróxido que experimenta el NaUF_5 , en contraposición con el comportamiento más lento que se observa en el caso de los tetrafluoruros de uranio utilizados.

Por ello el empleo de NaUF_5 , como blanco de irradiación, permite emplear concentraciones de sosa menores en el ataque y en consecuencia, requiere menor cantidad de ácido para la neutralización previa al proceso de purificación del molibdeno, bien sea por precipitación con alfa benzoína oxima o por adsorción en alúmina. No obstante, la introducción del radionucleido sodio-24, formado por captura neutrónica sobre el sodio-23 del blanco, puede presentar problemas radiológicos importantes que afecten al diseño de la instalación de producción (véase 5.1.3).

En todo caso, hay que tener en cuenta que el problema radiológico asociado al radionucleido sodio-23, depende de la masa de blanco e indirectamente de la riqueza isotópica del mismo en uranio-235.

La presencia de óxidos de uranio, especialmente UO_2 , en el blanco irradiado, es una causa importante de disminución en el rendimiento de recuperación del molibdeno-99, ya que por no sufrir dichos óxidos ninguna transformación durante el ataque, hacen que éste sea ineficaz para extraer los productos de fisión generados en su interior. Ello suele ser de interés práctico, ya que la obtención de fluoruros de uranio acostumbra a hacerse por reducción del dióxido en lecho fluidizado, pudiendo permanecer pequeños nódulos del mismo sin experimentar la fluoruración.

Los ensayos realizados sobre muestras sintéticas de UO_2 y UF_4 (véase Fig. 3.9) ponen de manifiesto que, cuando el

blanco está formado solo por UO_2 , el ataque alcalino no es capaz de extraer más allá del 6 % del molibdeno-99 generado en la fisión, lo que debe corresponder al molibdeno-99 existente en un espesor superficial muy reducido de los cristales que constituyen la red cristalina del UO_2 ; es decir, tan sólo se recupera el molibdeno-99 que puede lixiviarse de la superficie de los cristales.

La influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento de recuperación de molibdeno-99 parece obedecer a dos mecanismos completamente distintos (véase Fig. 3.10); uno rápido, que conduce a la extracción de más del 80 % del molibdeno-99 en unos pocos minutos (20 min), y otro, más lento, por el que el rendimiento de extracción se incrementa paulatinamente hasta alcanzar un porcentaje que se aproxima al 90 %. Este comportamiento puede guardar relación con la facilidad de ataque o transformación asociada a la distribución granulométrica del blanco irradiado.

A efectos prácticos se ha considerado que un ataque de dos horas de duración, tiempo recomendado en el procedimiento operativo, garantiza en todos los casos, un rendimiento de extracción de molibdeno-99 comprendido entre el 85 y el 90 %.

En cuanto a la adsorción residual de molibdeno-99 en la fase sólida, se ha observado que depende de la masa de blanco utilizada (véase Fig. 3.11). A medida que ésta aumenta, manteniendo constante el volumen de la fase líquida de

ataque, disminuye el rendimiento de recuperación del molibdeno-99 en forma lineal, dependiendo de la naturaleza del blanco irradiado. Ello es lógico, ya que al incrementarse la superficie de adsorción o la capacidad de oclusión debe disminuir el rendimiento de molibdeno-99 recuperado.

En cuanto al rendimiento de recuperación de los radionucleidos de fisión del yodo ($I-131$), se ha observado que la extracción del yodo por la disolución alcalina de ataque sigue un curso más rápido que la anteriormente mencionada para molibdeno y llega a ser cuantitativa al final de la transformación, mientras que para éste es sólo del 90 % (Fig. 3.10). Por lo tanto, para el radionucleido yodo-131 el rendimiento de recuperación, en el proceso de ataque-filtración, es del 100 %.

Este proceso conduce también al desprendimiento cuantitativo de los gases nobles existentes en el blanco en el momento del ataque. Es de advertir, no obstante, que en la fase sólida que se elimina por filtración quedan algunos radionucleidos del telurio, especialmente el telurio-132 que sigue generando yodo-132, que se acumula hasta alcanzar el equilibrio transitorio en el precipitado. Análogamente, la desintegración del yodo-133 (periodo de semidesintegración: 20,3 h) y del yodo-135 (periodo de semidesintegración: 6,68 h) generan xenón-133 y xenón-135, respectivamente, en la disolución alcalina filtrada. Por lo tanto, no debe extrañar el hecho de que la separación de los radisótopos de fisión del xenón y

yodo sea cuantitativa en el momento del ataque y, por otro lado, sigan apareciendo, algunos de estos radionucleidos, en las fracciones separadas.

A efectos de la subsiguiente recuperación del yodo-131 y molibdeno-99 de la disolución alcalina resultante del proceso de ataque-filtración, así como de la recuperación del xenón-133 de la fase gaseosa, es interesante hacer notar que los contaminantes radiactivos que acompañan a los citados radionucleidos son muy pocos, lo que se considera como una de las principales ventajas de este procedimiento respecto a cualquiera de los otros utilizados actualmente. Ello se ha conseguido tras una investigación detallada del efecto de los portadores de telurio y rutenio, que son los dos radioelementos de fisión que presentan mayor identidad química con el molibdeno y que, por lo tanto, son sus principales contaminantes sea cual sea el método radioquímico de separación que se emplee.

A este respecto se pensó, que la adición de portador inactivo del elemento telurio, tanto en estado de oxidación 4 (dióxido de telurio o telurito sódico) como 6 (telurato sódico) podría conducir a mejorar los factores de descontaminación respecto de los radisótopos de fisión del telurio. Contrariamente a lo esperado, la adición de portadores de telurio conduce a un menor factor de descontaminación de este radioelemento de fisión. Todo ocurre como si estos portadores se comportaran como portadores de retención ("hold back carrier")

para mantener en disolución a los respectivos radionucleidos.

En condiciones operatorias de no adición de portadores de telurio, el porcentaje de radioteluros de fisión que pasa a la fase líquida filtrada es inferior siempre al 5 % para una concentración de NaOH 1M, siendo inferior al 2 % para concentraciones de NaOH 3M (véase Fig. 3.13).

En cuanto a los radisótopos de fisión del rutenio, por el contrario, se ha observado que la proporción de rutenio, que se extrae en la disolución alcalina filtrada, puede alcanzar porcentajes del orden del 25 % del rutenio presente para concentraciones de NaOH superiores a 4M (Fig. 3.13). En este caso, la adición de portador de rutenio tiene un efecto positivo con respecto a su descontaminación en la fase líquida. Los mejores resultados se han obtenido con la adición de 1 mg de portador de rutenio, en forma de Cl_3Ru , lo que reduce la contaminación de este radioelemento de fisión a menos del 6 %.

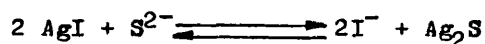
4.2. PROCESO DE ADSORCION EN COLUMNA DE PLATA

El segundo proceso operativo del procedimiento desarrollado es un proceso original que se describe por primera vez en esta Memoria. Está basado en la propiedad de adsorción, sobre la plata metálica en polvo, del yodo, en forma yoduro, en medio alcalino. Es de advertir que esta propiedad solamente adquiere el singular valor, antes señalado, cuando se trata de adsorción de yodo libre de portador; es decir, es un fenómeno de interés sólo para cantidades extraordinariamente pequeñas de yodo, siendo éste el caso de los radioyodos de fisión, conteniendo una gran actividad en una masa de yodo muy pequeña (del orden de unos pocos μg por Ci). Razón por la que este fenómeno no ha tenido aplicación hasta ahora en análisis o estudios de comportamiento del yodo inactivo. La razón última de ello es que se trata de un fenómeno de adsorción superficial, cuya capacidad de saturación puede expresarse en unos $\mu\text{g/g}$ de Ag^0 en polvo, dependiendo de su superficie (del orden de 1 a 5 m^2/g). De acuerdo con las indicaciones anteriores resulta evidente que una columna de Ag^0 en polvo, de 1 cm^3 de lecho, tiene capacidad, más que suficiente, para retener en ella todos los radioisótopos de fisión del yodo que estén en forma química de yoduro (Barrachina, 1980). A este respecto es de señalar, que la forma en que se presentan los radioyodos de fisión, después del proceso de ataque-filtración, es la de yoduro, lo que explica que la retención de este radioelemento en la columna sea del 99 %.

Esta fijación selectiva del yodo en la columna es de gran importancia, desde el punto de vista radiológico, ya que permite descontaminar en un factor 100 la disolución de molibdeno, antes de proceder a su purificación en medio ácido que podría producir la volatilización del yodo. En este caso, dicho riesgo queda reducido en un factor de, aproximadamente, 100.

En este estudio se ha hecho uso, también por primera vez, de la posibilidad de recuperar el yodo radiactivo, retenido en la columna de Ag^0 , por elución con el ión sulfuro. El fundamento de este fenómeno de desplazamiento hay que buscarlo en la mayor afinidad de adsorción del ión sulfuro frente a la plata metálica.

No está claramente dilucidado si el mecanismo de estos fenómenos de adsorción que se comentan, tienen lugar vía iones argénticos existentes en la superficie de los cristales de Ag^0 o, directamente, por adsorción de los iones sobre la Ag metálica. Si bien se piensa que rige, principalmente, este último mecanismo, ya que cuando se trata una columna de Ag^0 con NO_3H 1M para formar iones argénticos en su superficie (vía iónica), la elución o desadsorción del yodo radiactivo por el ión sulfuro no es cuantitativa. Ello podría explicarse en parte debido a que la transformación:



puede ser un proceso relativamente lento (difusión entre sólidos iónicos). La extraordinaria velocidad a la que se pro-

duce la adsorción del yodo, así como la posibilidad de que su elución sea prácticamente cuantitativa, cuando la plata está exenta de iones plata (Ag^+), hace pensar que se trata de un fenómeno de adsorción de los iones I^- ó S^{2-} sobre la plata metálica, siendo muchísimo mayor la afinidad del segundo.

Es de destacar que, la elución con una solución alcalina de ión sulfuro 10^{-2}M conduce, debido a la pequeñez del lecho de plata, a unas eluciones extraordinariamente agudas (véase Fig. 3.15) en un pequeño volumen de eluido, lo que significa que, mediante este proceso de fijación-elución se ha producido una separación selectiva de los radioyodos de fisión y una concentración de este radionucleido en un pequeño volumen (es de prever que en la práctica a escala real del procedimiento puedan obtenerse 100 Ci de yodo por cm^3 de eluido). Por supuesto, la fracción eluida constituye la disolución de partida para la purificación del yodo-131, como radionucleido objeto de este estudio.

A efectos de Protección Radiológica conviene tener presente que esta fracción sulfuro, conteniendo los radionucleidos de fisión del yodo, está generando, continuamente, xenón-133 y xenón-135 por desintegración de los radionucleidos yodo-133 y yodo-135 respectivamente. Naturalmente, los radisótopos del xenón que se forman, pueden desprenderse de la disolución sulfuro, lo que debe tenerse presente a efectos de la retención de los mismos en el sistema de filtración del recinto donde se verifican las manipulaciones.

4.3. PROCESOS DE PURIFICACION

Debido a que los radionucleidos de fisión molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133 encuentran sus principales aplicaciones en el campo biomédico, es necesario proceder a una purificación exhaustiva de cada uno de ellos, a fin de que el producto resultante cumpla unas especificaciones de pureza, tanto radiactiva como de compuestos inorgánicos presentes, que los hagan útiles para el fin que se ha señalado. Por supuesto, en lo que se refiere al procedimiento puesto a punto, las mayores exigencias se centran en lo relativo a la pureza radiactiva que se discute a continuación.

4.3.1. Purificación del molibdeno-99

Los principales contaminantes radiactivos que acompañan al molibdeno-99, en el efluente alcalino de la columna de plata, son los radisótopos del telurio ($< 2 \%$), Ru ($< 6 \%$), I ($< 1 \%$) y Cs ($< 100 \%$) de fisión, con los porcentajes que figuran entre paréntesis en cada uno de ellos.

En la Bibliografía (El-Garhy, 1971; Arino y col., 1976; Sivaramakrishnan y col., 1976, Hecq y col., 1975) se describen, fundamentalmente, dos procedimientos para efectuar esta purificación, que son la precipitación con el reactivo alfa benzoín oxima y la adsorción en columna de alúmina.

Ambos se realizan en medio ácido, del orden de 1M, por lo que existe un riesgo común a ambos procedimientos, en cuanto a la volatilización del yodo de fisión remanente ($< 1 \%$).

Los resultados obtenidos indican, claramente, que el rendimiento de recuperación del molibdeno-99 es mayor (98 %) en el caso de la precipitación con alfa benzoín oxima y que la pureza radiactiva del producto es, asimismo, extraordinariamente elevada.

Estos resultados pueden empeorar sensiblemente, no obstante, si la precipitación se ha efectuado con un reactivo envejecido; ya que por cromatografía en capa fina se ha observado un deterioro del mismo, en función del tiempo transcurrido desde su preparación. También tiene un efecto perjudicial la presencia de ión fluoruro (F^-) libre, caso de que no se adicionara ión aluminio para formar el complejo correspondiente.

El pequeño inconveniente que supone la presencia del reactivo alfa benzoín oxima, usado para aislar al molibdeno-99, es fácilmente soslayable mediante su retención en una columna de carbón activo.

En cuanto a la purificación del molibdeno-99 por adsorción en columna de alúmina, se han obtenido rendimientos de recuperación (86-89 %) menores que en el caso anterior, siendo también inferior la pureza radiactiva del producto obtenido, ya que se sigue observando la presencia de radisótopos del yodo y rutenio en la disolución amoniacal, con la que se eluye el molibdeno de la columna de alúmina. Por otro lado, esta disolución contiene también una concentración apreciable de iones Al^{3+} , que puede superar los límites aceptables

para esta especie química.

Por lo tanto, y en virtud de los resultados obtenidos, se recomienda que el procedimiento de purificación de molibdeno-99 siga la versión en la que se hace uso de su precipitación con el reactivo alfa benzoin oxima.

4.3.2. Purificación del yodo-131

La purificación del yodo-131 pasa, necesariamente, por el almacenamiento de la disolución alcalina de ión sulfuro eluida de la columna durante un periodo de tiempo, en el cual, los radionucleidos yodo-133 y yodo-135 decaen, completamente, a sus respectivos productos de desintegración xenón-133 y xenón-135. En este caso, y tratándose de disoluciones altamente radiactivas, la propia generación de agua oxigenada, por efecto de la radiación, transforma el ión sulfuro presente en ión sulfato. Justamente estos reactivos que se van formando en la disolución alcalina, SO_4^{2-} y H_2O_2 , son los mismos que se añadirán, posteriormente, para verificar la destilación del yodo en medio ácido oxidante.

La purificación por destilación, de este radioelemento es una operación convencional en los procedimientos radioquímicos desarrollados para su obtención, y consiste en la volatilización del yodo en medio ácido oxidante, siendo el SO_4H_2 y el H_2O_2 los reactivos habitualmente empleados. Las únicas dificultades que puedan aparecer son las inherentes a la destilación de microcantidades de yodo radiactivo libre

de portador, si bien éstas quedan minimizadas en razón del reducido volumen de la disolución de partida.

Gabría pensar en una variante del procedimiento descrito consistente en la separación del xenón-133, previamente a la destilación del yodo. El interés de esta modificación puede residir en la pureza radiactiva del radionucleido xenón-133 así obtenido, sin contaminación posible de criptón-85, a diferencia del recuperado directamente de la fase gaseosa.

4.3.3. Purificación del xenón-133

La fracción de gases nobles de fisión de la cual se recupera el xenón-133 contiene, fundamentalmente, un contaminante radiactivo, el criptón-85, y unos posibles contaminantes convencionales, los gases atmosféricos que, adsorbidos en el blanco o en las superficies del equipo en el que se verifica el ataque, acaban siendo fijados, junto con el xenón, en el adsorbente que retiene a éste. Estos contaminantes inactivos deben ser eliminados ya que tienen un efecto negativo sobre la solubilidad del xenón-133 en las disoluciones isotónicas salinas en las que éste se emplea. Ello se realiza, en este caso, por destilación criogénica a baja presión, no presentando dificultades especiales dignas de mención, salvo la pequeña proporción de xenón-133 que, inevitablemente se pierde en el transcurso de las sucesivas destilaciones.

En el estudio experimental descrito en la presente Me

moria no se ha prestado especial atención a la eliminación del criptón-85 por las siguientes razones: se trata de un emisor beta puro de largo periodo de semidesintegración (10,73 años), que se forma en cantidades muy pequeñas con relación al xenón-133, en las condiciones habituales de irradiación recomendadas en este estudio (1 semana). En efecto, la relación de actividades entre el xenón-133 y el criptón-85, al final de la irradiación, es aproximadamente de 10^4 . Por lo tanto, se trata de una contaminación radiactiva despreciable durante las primeras semanas de uso del xenón-133, si bien el grado de contaminación va aumentando a medida que transcurre el tiempo, de modo que al final solamente permanecerá el criptón-85 en virtud de su largo periodo. No obstante se estima que para el tiempo útil de uso del xenón, dicho problema carece de importancia, razón por la cual no se ha previsto un procedimiento específico de purificación de xenón al respecto.

4.4. VIABILIDAD DEL PROCEDIMIENTO OPERATIVO

El procedimiento de obtención de los radionucleidos molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, justificado en el presente estudio, puede interpretarse en función de dos procesos sucesivos (ataque-filtración y adsorción en columna de plata) en las que se separan los tres radionucleidos de interés aplicándose, posteriormente, a cada una de las fracciones separadas, su proceso específico de purificación (precipitación para el molibdeno-99, destilación convencional para el yodo-131 y destilación criogénica para el xenón-133) que permite obtener los radionucleidos citados en un alto grado de pureza, requerido en las aplicaciones biomédicas a que se destinan. El rendimiento de recuperación global de cada uno de ellos oscila al rededor del 90 % (véase Tabla 3.4), lo que debe interpretarse como consecuencia del alto grado de simplicidad operativa del método.

La secuencia detallada de las operaciones de que consta el procedimiento se ha dispuesto en el diagrama operativo de la Fig. 4.1. En él puede apreciarse la existencia de una secuencia principal de operaciones orientada hacia la obtención de molibdeno-99. Esta secuencia debe seguirse prioritariamente en el tiempo con independencia de las fracciones de gases nobles y radioyodos que se han separado durante su ejecución, las cuales pueden ser transferidas a recintos específicos donde se lleve a cabo su purificación, una vez transcurrido el tiempo necesario para su descontaminación isotópica.

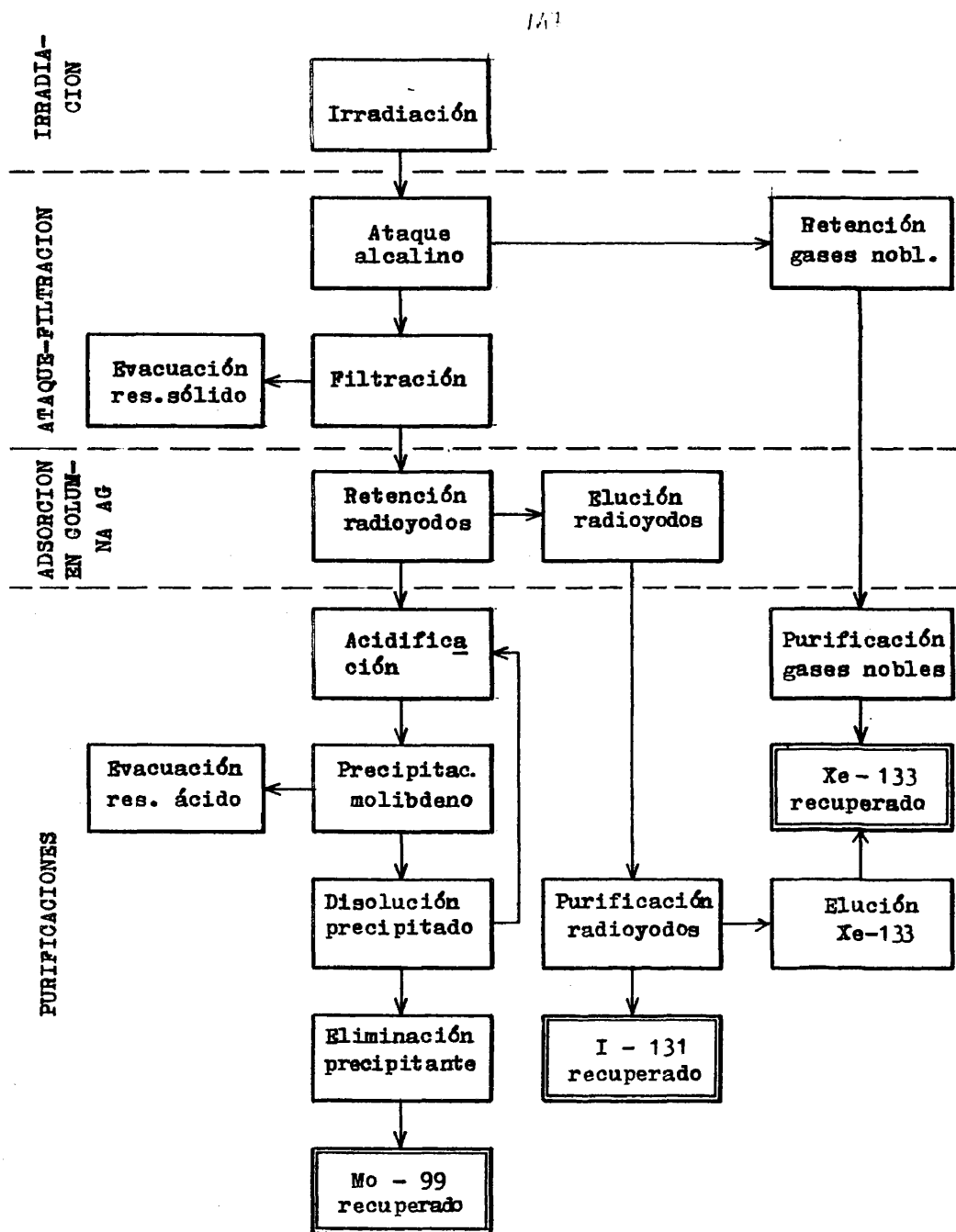


Fig. 4.1.- Esquema operativo del método de producción de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133.

El mencionado diagrama permite entrever también, el con junto de operaciones que deben ser realizadas en un mismo re cinto en atención al blindaje requerido.

Se estima que las operaciones contenidas en la secuen- cia principal hasta la denominada retención de radioyodos, corresponden todas ellas, a operaciones realizables bajo in- tensos campos de radiación, en las cuales un elevado porcen- taje de los radionucleidos contaminantes quedan separados en la fracción sólida de residuos. Los tres procesos de purifi- cación subsiguientes tienen requerimientos de blindaje infe- riores y deben ser realizados en recintos separados, a fin de evitar contaminaciones cruzadas.

1136

5. BASES DE DISEÑO DEL PROCESO PILOTO

5. BASES DE DISEÑO DEL PROCESO⁽¹⁾ PILOTO

Como resultado de la investigación realizada se ha puesto de manifiesto la viabilidad del procedimiento operativo desarrollado como método de producción de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, a partir de un fluoruro de uranio (IV) natural irradiado con neutrones en un reactor.

Esta información ha servido de base para contemplar el diseño del correspondiente proceso piloto de producción de molibdeno-99, en el que a su vez se generan las fracciones que contienen los gases nobles de fisión, para la recuperación del xenón-133 y los radioyodos, para la obtención del yodo-131.

El citado proceso se entiende como un paso intermedio orientado hacia el diseño del proceso de producción a escala industrial. Así, mientras que durante la investigación experimental se han manejado actividades del orden del mCi, el paso al nivel de proceso piloto representa un factor de escala de aproximadamente 10^3 con respecto a los citados ensayos, mientras que el proceso real debe operar en el orden de los kCi.

Para el proceso piloto se ha elegido como blanco de irradiación un fluoruro de uranio (IV) natural, ya que el

(1) Por proceso se entiende, en este caso, no solamente la sucesión de etapas del procedimiento, sino también el soporte físico para realizarlas.

empleo de un compuesto de uranio enriquecido obliga a que el trabajo se efectue bajo control de salvaguardias (contabilidad del material enriquecido, recuperación del mismo, etc.). Como fuente de irradiación se utiliza el reactor JEN-1 que, con un flujo neutrónico promedio del orden de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en la posición de irradiación del blanco, es capaz de proporcionar actividades de molibdeno-99 del orden de 1 Ci, que es el nivel que se considera adecuado para el desarrollo del proceso piloto. En el proceso a escala industrial deberá, sin embargo, recurrirse a blancos de irradiación constituidos por materiales de uranio enriquecido.

En el diseño del proceso piloto se ha prestado especial atención a los problemas que pueden presentarse en los dos grandes bloques en que puede dividirse el proceso que son: los de irradiación y los de la celda o celdas blindadas de manipulación del material irradiado.

5.1. IRRADIACION

En la irradiación del blanco de uranio natural a escala piloto, pueden ser significativas variables como: temperatura que se alcanza en la irradiación, volatilidad de componentes, hermeticidad y refrigeración de la cáp^ula de irradiación, etc., que no habían sido tenidas en cuenta en las irradiaciones de blancos destinadas al estudio a escala de laboratorio. En efecto, la reacción de fisión por la cual se originan los radionucleidos objeto de este estudio es una fuente térmica que, para el nivel piloto propuesto, puede producir una elevación muy considerable de la temperatura del blanco, si su capacidad de transmisión de calor es pequeña, cual es el caso de las sustancias cristalinas en polvo. Ello puede ser de especial importancia en el caso de los fluoruros de uranio (IV) utilizados como blancos de irradiación, ya que según haya sido su procedimiento de obtención, pueden contener agua de hidratación que, a la temperatura de unos cientos de °C, puede volatilizarse en el interior de la cápsula de irradiación creando una presión considerable. Por ello, va a ser de gran importancia el diseño de la cápsula de irradación, de modo que se aseguren unas condiciones de trabajo aceptables para preservar la integridad de la misma, lo que supone buena transmisión interna del calor, refrigeración satisfactoria de la superficie externa de la cáp^ula, etc.

Aparte de los problemas enumerados hasta ahora, en el diseño de la cápsula de irradiación deben tenerse en cuenta también factores específicamente nucleares como la alteración local de la reactividad, las perturbaciones del flujo neutrónico, etc.

Se considerará también, como problemática perteneciente a esta etapa de irradiación, el transporte del material irradiado hasta la celda en donde se realice su procesamiento radioquímico.

5.1.1. Diseño de la cápsula

De acuerdo con lo que antecede, el diseño de la cápsula de irradiación debe contemplar tres aspectos básicos que son, los neutrónicos, térmicos y mecánicos.

En cuanto a los aspectos neutrónicos a considerar debe tenerse presente que un blanco de un compuesto de uranio natural, dispuesto en una forma geométrica de gran espesor (esferas de unos centímetros de radio), se comporta como un cuerpo negro para la transmisión de neutrones térmicos, lo que equivale a decir que el flujo neutrónico de irradiación del blanco sufre una fuerte distorsión, produciéndose una depresión considerable del mismo que puede llegar a reducirlo a la mitad del valor teórico (Yamabayashi, 1979). Ello conduce a la idea de diseñar la cápsula de forma que su geometría evite, considerando todas las orientaciones posibles, el recorrido de grandes espesores de los neutrones en el ma

terial. Por dicha razón, y habida cuenta de la masa que se quiere irradiar, se recurre a cápsulas de forma cilíndrica en las que la relación altura/radio es grande (> 10). En la Fig. 5.1 se presenta un esquema acotado de la cápsula de irradiación, a construir en acero inoxidable para irradiar blancos de 50 g de NaUF_5 ó UF_4 (densidades de compactación: 1 g/cc).

La forma cilíndrica dada a la cápsula de irradiación es también adecuada para reducir al mínimo el gradiente térmico, que puede producirse en el interior del blanco a consecuencia de la energía de fisión (2,5 w/g de blanco)^(*). De hecho, en un cilindro de diámetro pequeño en relación con su altura el flujo calorífico radial adquiere un valor elevado ($1,1 \text{ w/cm}^2$), reduciendo al mínimo el gradiente térmico entre el eje del cilindro y la superficie externa. Por otro lado, la conductividad térmica del conjunto blanco-cápsula se incrementa notablemente (para una sustancia pulverulenta) al sustituir la atmósfera de aire por la de gas helio. En estas condiciones, y para un caudal de refrigeración de la cápsula de 64 g/s, los cálculos termohidráulicos conducen a que el gradiente térmico entre el eje del cilin-

(*) El análisis termohidráulico de los cartuchos de irradiación (conteniendo NaUF_5) fue realizado por F. González Oliveros y M. Gómez Alonso de la Sección de Teoría y Cálculo de Reactores de la JEN, a los que se agradece su colaboración.

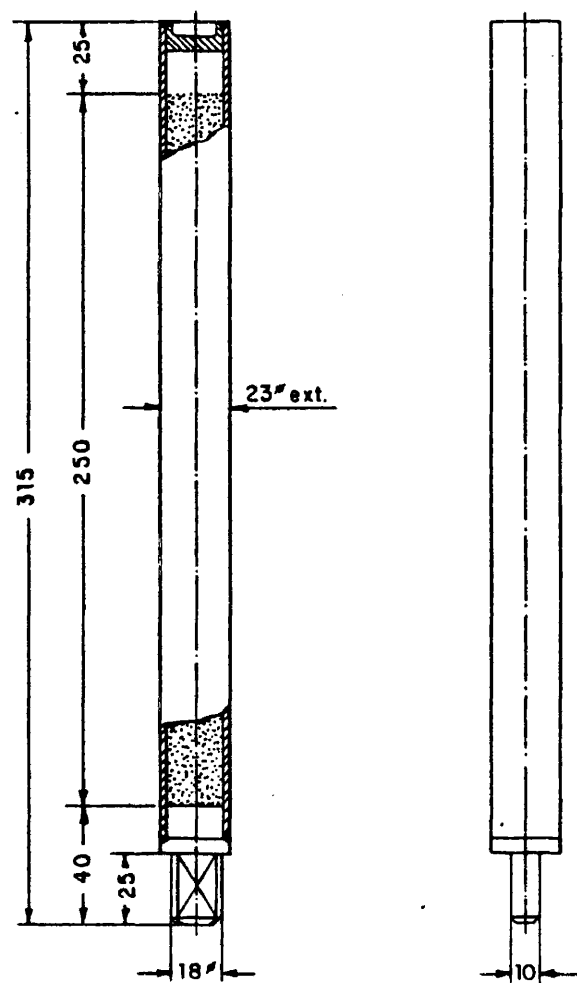


Fig. 5.1.- Esquema acotado de la cápsula de irradiación.

dro y su superficie exterior es inferior a los 300°C , lo que no afectaría a la estabilidad físico-química del compuesto.

En cuanto a los aspectos mecánicos, se ha contemplado que la cápsula, construida en acero inoxidable con tapas soldadas, pueda resistir presiones internas superiores a las 10 atmósferas. El espesor de pared de 1,5 mm es más que suficiente para garantizar la integridad mecánica, incluso para presiones más elevadas. En cualquier caso, la cápsula, conteniendo el blanco y una vez efectuado su cierre por soldadura, se somete a una verificación de su estanqueidad (tasa de fugas $< 10^{-7}$ atm. cm^3/s) mediante un espectrómetro calibrado para gas helio.

En el caso de emplear materiales de uranio enriquecido (proceso industrial) y elevados flujos neutrónicos de irradiación (10^{14} n. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), la masa del blanco es reducida (1 g UF_4 enriquecido al 98 % en el isótopo del uranio de masa 235). Cabe preguntarse en estas circunstancias, si la cápsula de irradiación, previamente descrita, es adecuada para el citado blanco de irradiación. Independientemente de detalles secundarios, apropiados para el caso, puede afirmarse que dicha cápsula sigue siendo válida con tal de disponer el material formando una pequeña capa, depositada en la superficie interna del cilindro, que ofrezca la máxima superficie de entrada a los neutrones, con el fin de minimizar los fenómenos de autoapantallamiento en esta clase de

materiales de muy elevada sección eficaz de absorción (680 barnios).

5.1.2. Inducción de actividad

Se ha realizado un estudio paramétrico de las actividades inducidas para los principales productos de fisión en distintas condiciones de irradiación (flujo neutrónico, tiempo de irradiación y tiempo de enfriamiento), con objeto de precisar las características de la irradiación del blanco, que conducen a la obtención de unos determinados niveles de producción de los radionucleidos de interés. Por otro lado, el conocimiento de los niveles de acumulación de actividad en el blanco irradiado es de absoluta necesidad para el diseño del blindaje, así como para determinar la composición radiactiva de los residuos.

El estudio paramétrico mencionado se ha llevado a cabo mediante el programa de cálculo ESDORA III^(*). Los resultados obtenidos se presentan en varios conjuntos de gráficas que proporcionan información cuantitativa sobre:

- Actividades acumuladas en función del tiempo de irradiación, por grupos de radionucleidos afines (Figs. 5.2 a 5.4).
- Variación de la actividad de los principales radionucleiidos en función del tiempo de enfriamiento, para un tiempo de irradiación de 120 h (Figs. 5.5 a 5.7).
- Variación de la potencia desarrollada en el blanco (NaUF_5)

(*) Se agradece la colaboración del Dr. Eugenio Gil López en la realización del citado estudio.

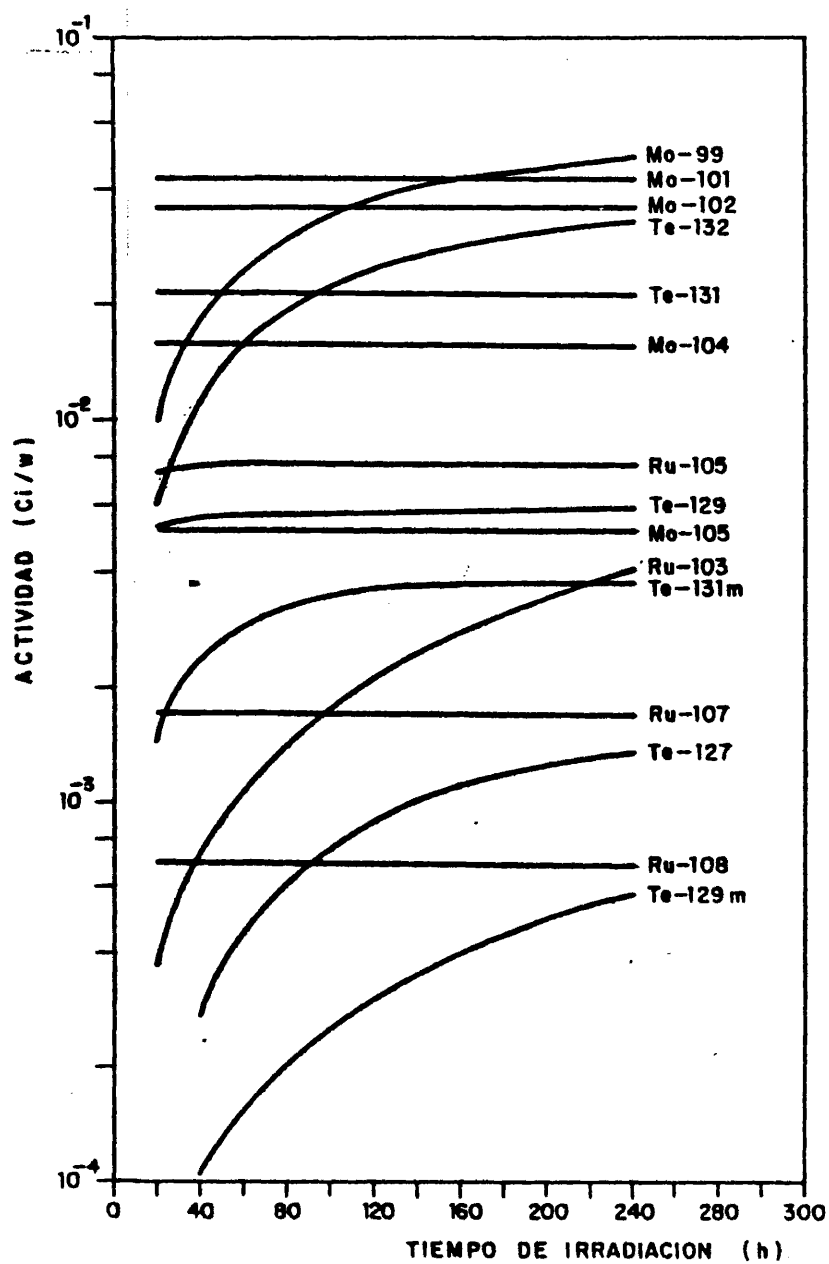


Fig. 5.2.- Actividad acumulada (por unidad de potencia) de los radioisótopos del molibdeno, rutenio y telurio.

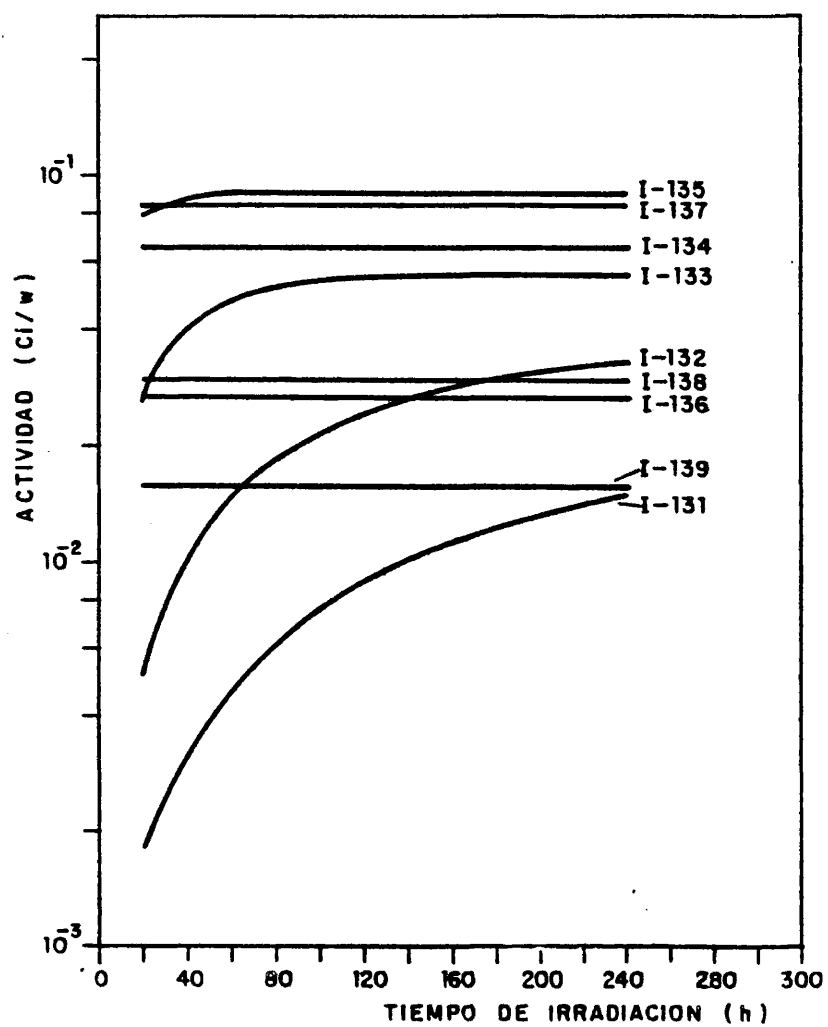


Fig. 5.3.- Actividad acumulada (por unidad de potencia) de los radioyodos de fisión.

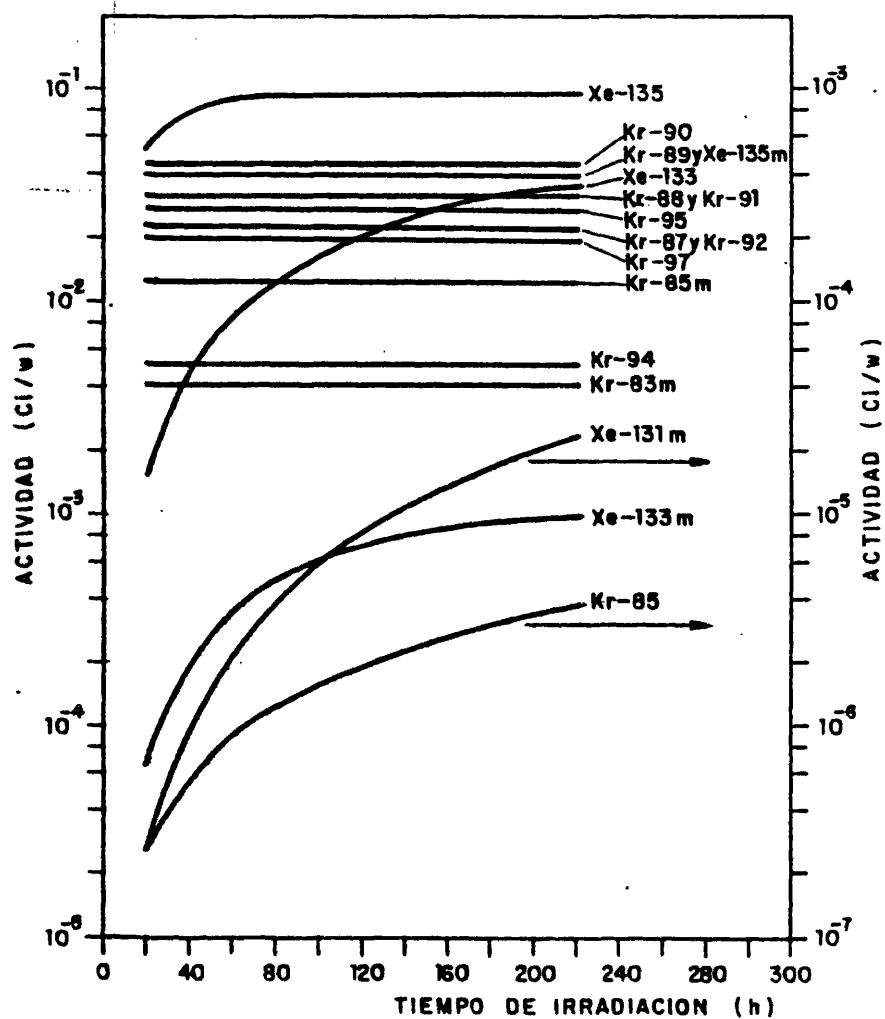


Fig. 5.4.- Actividad acumulada (por unidad de potencia) de los gases nobles de fisión.

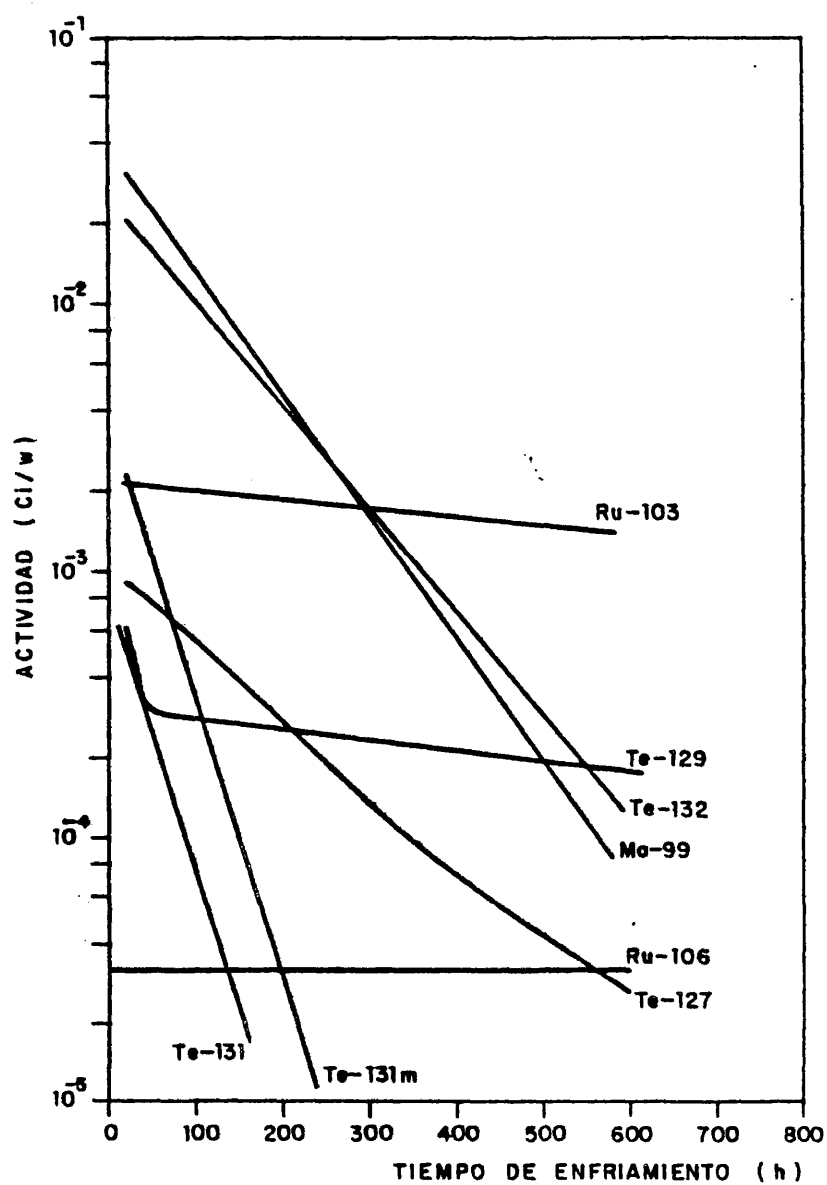


Fig. 5.5.- Variación de la actividad (por unidad de potencia) de los radisótopos del molibdeno, rutenio y telurio con el tiempo de enfriamiento (irradiación = 120 h).

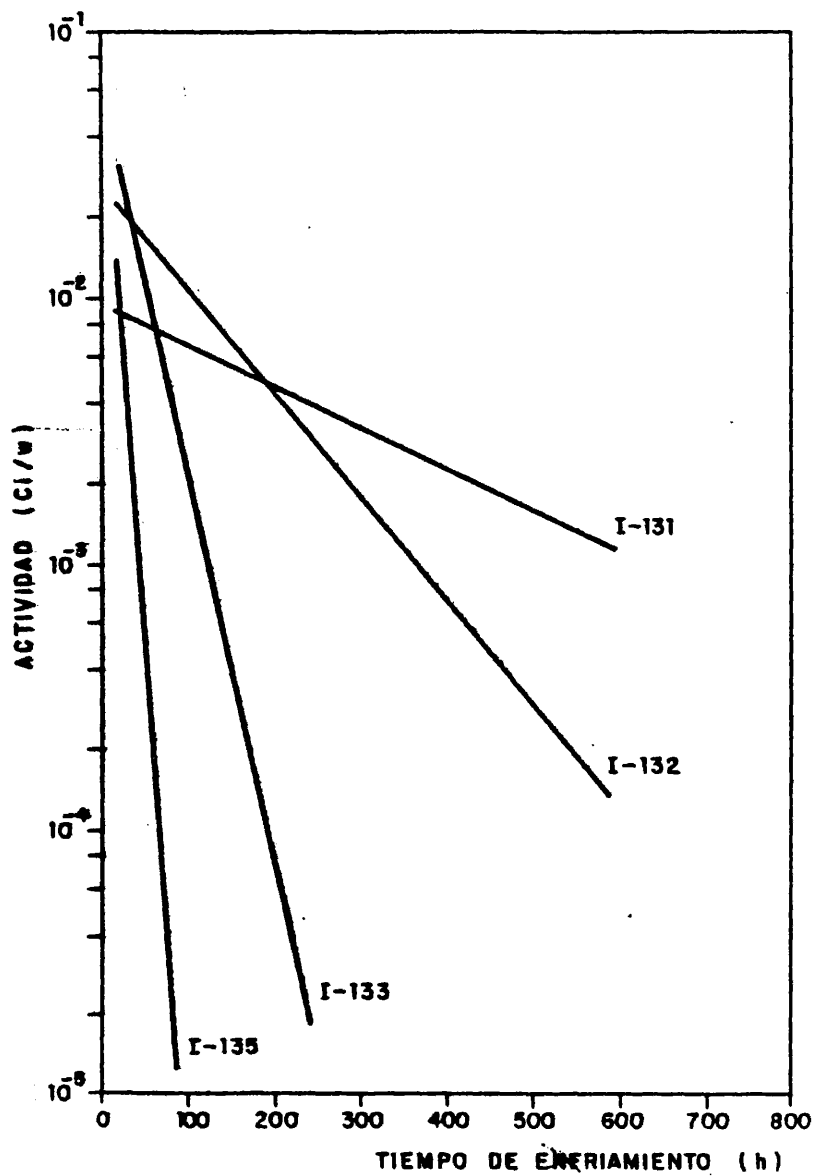


Fig. 5.6.- Variación de la actividad (por unidad de potencia) de los radioyodos de fisión con el tiempo de enfriamiento ($t_{\text{irradiación}} = 120$ h).

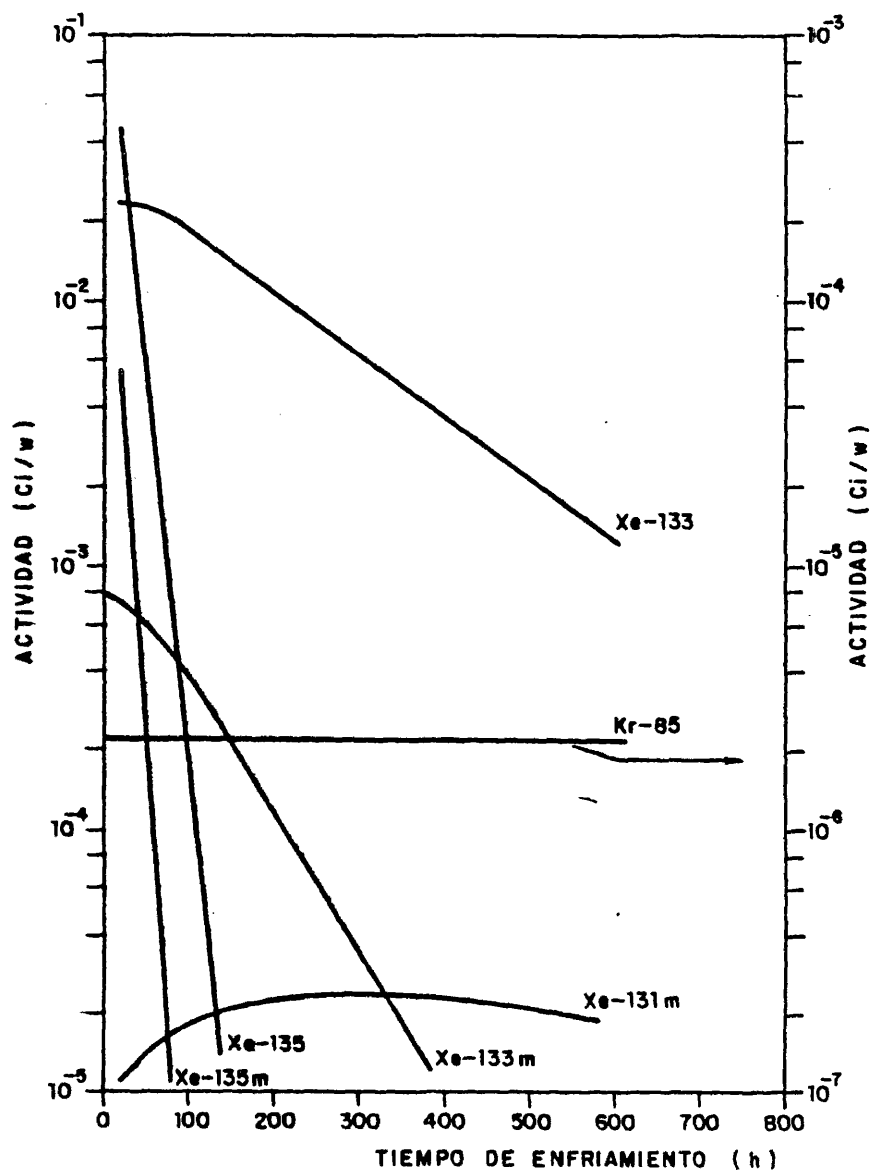


Fig. 5.7.- Variación de la actividad (por unidad de potencia) de los gases nobles de fisión con el tiempo de enfriamiento ($t_{\text{irradiación}} = 120 \text{ h}$).

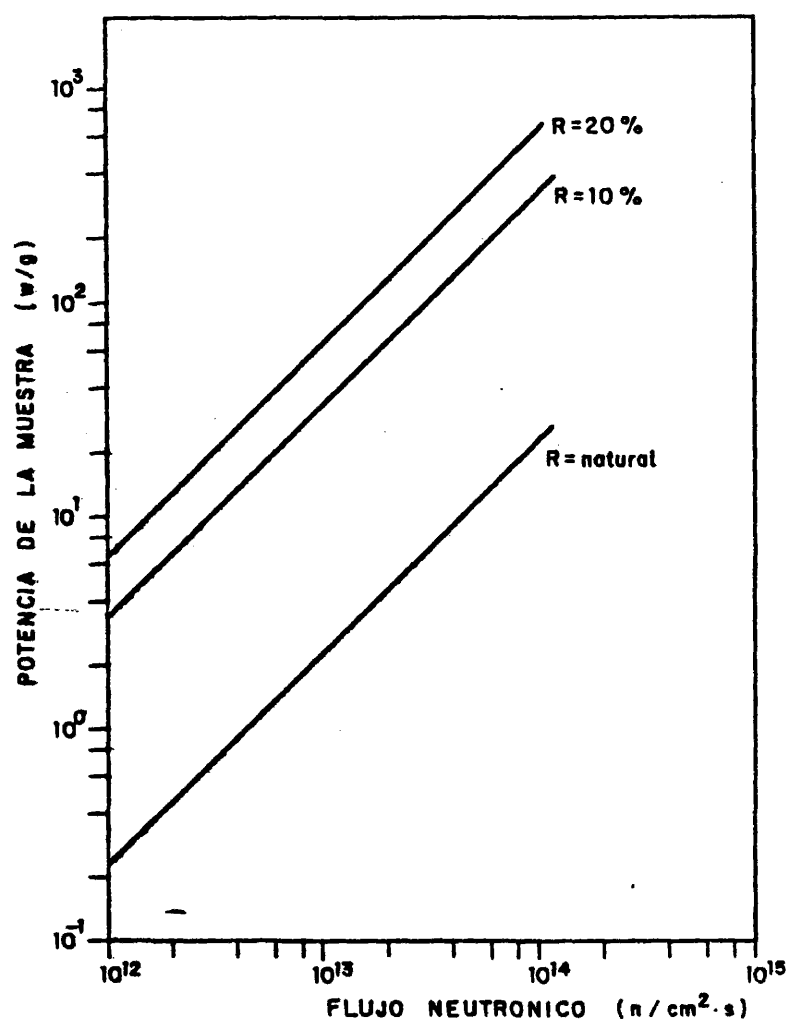


Fig. 5.8.- Variación de la potencia generada en el blanco con el enriquecimiento del mismo y el flujo neutrónico ($NaUF_5$).

(60)

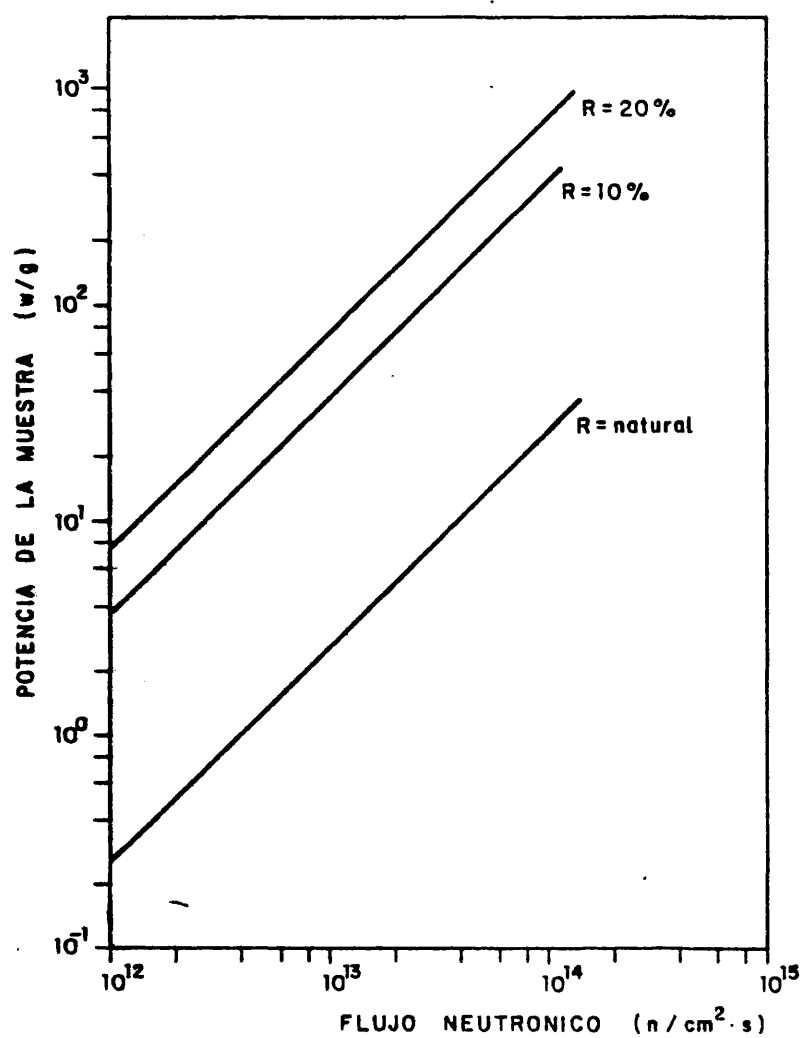


Fig. 5.9.- Variación de la potencia generada en el blanco con el enriquecimiento del mismo y el flujo neutrónico (UF_4).

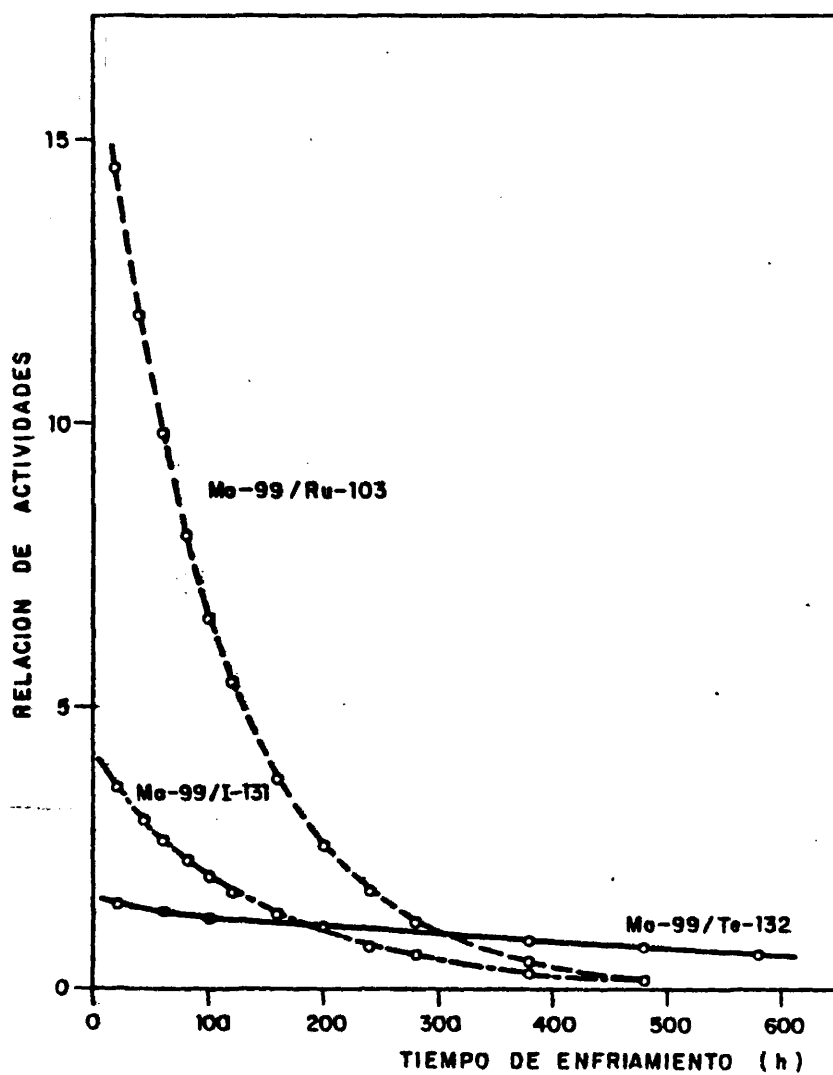


Fig. 5.10.- Variación de la relación de actividades del Mo-99 con I-131, Ru-103 y Te-132 en función del tiempo de enfriamiento ($t_{\text{irradiación}} = 120$ h).

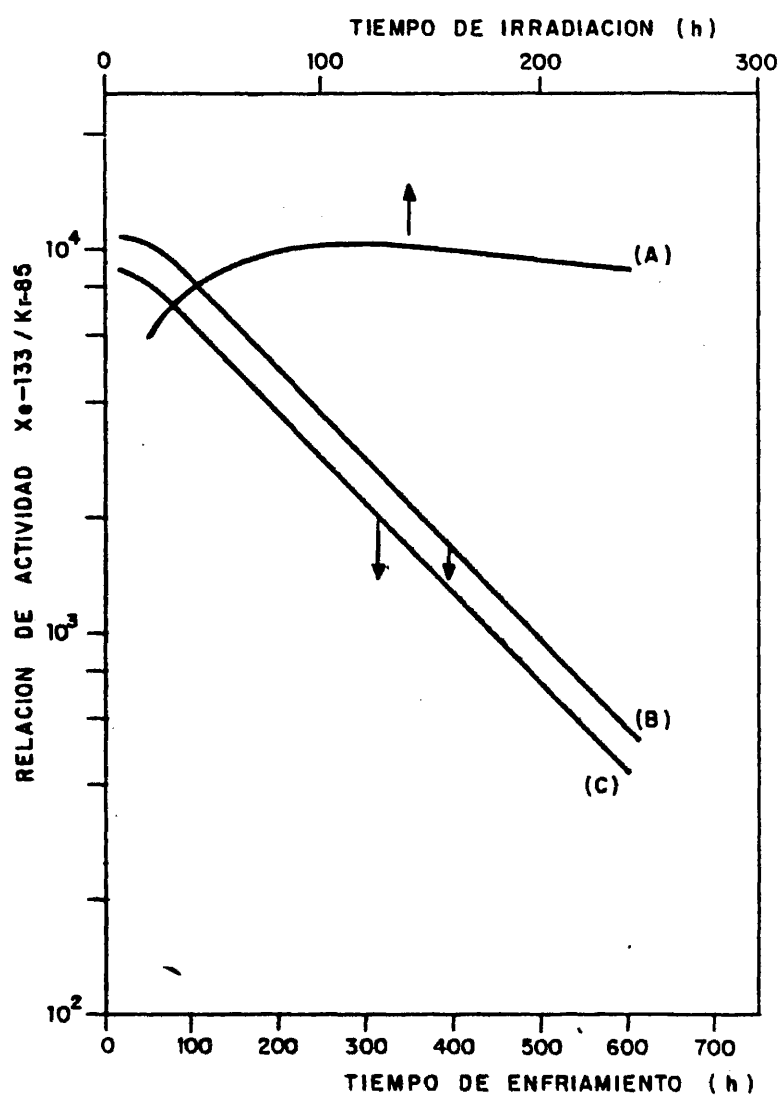


Fig. 5.11.- Variación de la relación de actividades Xe-133/Kr-85 en función del tiempo de irradiación y enfriamiento.

y UF_4) en función del flujo neutrónico y del grado de enriquecimiento de la muestra irradiada (Figs. 5.8 y 5.9).

- Variación de la relación de actividades de algunos radio nucleidos de interés en este estudio ($Mo-99$, $I-131$, $Xe-133$, $Kr-85$, $Ru-103$ y $Te-132$) en función del tiempo de enfriamiento (Figs. 5.10 y 5.11).

En virtud de la información anteriormente citada es posible conocer, para unas ciertas condiciones de irradiación, los niveles de acumulación de actividad que se consiguen para los productos de fisión de interés, lo que permite aproximarse hacia la definición de las irradiaciones necesarias para la realización del proceso a escala piloto y a escala industrial. La Fig. 5.12 ilustra los resultados de acumulación de actividad para el proceso piloto, que se desarrollaría con 100 g de UF_4 natural sometido a un flujo neutrónico de irradiación de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (reactor JEN-1) durante 120 horas.

En la Tabla 5.1 se presentan los niveles de acumulación de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133 que se consiguen, en las condiciones de irradiación que se señalan, utilizando como blanco UF_4 ó $NaUF_5$ con distintos grados de enriquecimiento; a partir de ella puede considerarse el caso A como el correspondiente al proceso piloto, mientras que para el proceso industrial puede adoptarse cualquiera de los tres restantes, dependiendo del grado de enriquecimiento del ma-

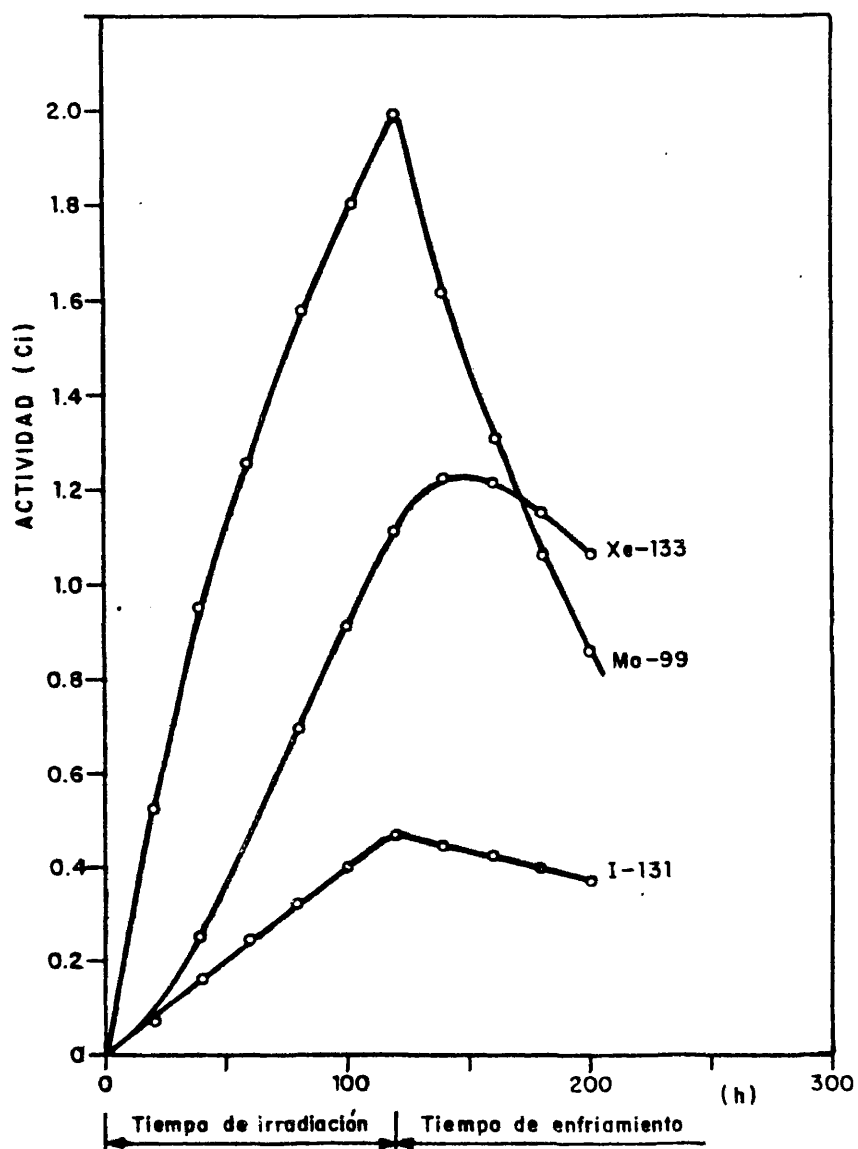


Fig. 5.12.- Acumulación de actividad de Mo-99, I-131 y Xe-133 (100 g de UF_4 ; $\phi = 2 \times 10^{12}$ n.cm⁻².s⁻¹; $t_{irrad.} = 120$ h).

TABLA 5.1

CARACTERIZACION DE LAS IRRADIACIONES

(^tirradiación = 120 horas; ^tenfriamiento = 48 horas)

Carac- terísticas	CASO A		CASO B		CASO C		CASO D	
	NaUF ₅ (nat.)	UF ₄ (nat.)	NaUF ₅ (nat.)	UF ₄ (nat.)	NaUF ₅ (20%)	UF ₄ (20%)	NaUF ₅ (98%)	UF ₄ (98%)
Masa del blanco (g)	100	100	100	100	5	5	1	1
ϕ (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	2 x 10 ¹²	2 x 10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
Potencia desarro- llada en el blan- co (w)	46	53	2320	2652	3341	3788	3274	3712
Mo-99 (Ci/semana)	1,14	1,32	58	66	83	94	81	92
I-131 (Ci/semana)	0,37	0,43	19	21	27	31	26	30
Xe-133 (Ci/semana)	1,0	1,22	53	61	77	87	75	85
Pr-239 (g/semana)	7,7 x 10 ⁻⁵	8,6 x 10 ⁻⁵	3,7 x 10 ⁻³	4,2 x 10 ⁻³	1,5 x 10 ⁻⁴	1,6 x 10 ⁻⁴	7,5 x 10 ⁻⁷	8,6 x 10 ⁻⁷

terial de que se disponga^(*). En dicha tabla se ha incluido también la cantidad de plutonio-239 producida en la irradiación, dada la importancia de este radionucleido como residuo.

5.1.3. Blindaje de transporte

Una vez finalizado el periodo de irradiación las cápsulas se extraen del núcleo del reactor mediante un blindaje sumergible en la piscina del mismo (reactor JEN-1), y de éste se transfieren a un blindaje de transporte que permite su traslado a los laboratorios donde se verifica su procesamiento radioquímico. Habitualmente, esta operación se realiza en blindajes cilíndricos de plomo del espesor suficiente para que se cumpla la normativa vigente de Protección Radiológica. Cabe preguntarse ¿cuál es el espesor necesario para reducir la tasa de dosis a 2,5 mrem/h? que es el límite usualmente aceptado para personal profesionalmente expuesto.

En orden a establecer la magnitud de estos espesores se trata, a continuación, el caso correspondiente al proceso piloto y, por extensión también, el caso correspondiente a un posible proceso industrial.

De los dos materiales que pueden emplearse como blan

(*) Una posibilidad, que no se ha cuantificado en la presente Memoria, es el empleo de fluoruros de plutonio como blanco de irradiación, que sería equivalente a la utilización de compuestos de uranio altamente enriquecidos.

cos, UF_4 y $NaUF_5$, se ha seleccionado el primero de ellos que, a igualdad de masa, contiene mayor cantidad de uranio, lo que significaría que los espesores de blindaje obtenidos estarían sobreestimados en el caso de emplear $NaUF_5$, salvo por lo que concierne al sodio-24 cuya influencia se estudia más adelante.

Caso piloto

Según se ha concluido en el apartado 5.1.2., la masa de blanco necesaria para la realización del proceso piloto (100 g de UF_4) requeriría la utilización de 2 cápsulas de irradiación, como la especificada en la Fig. 5.1, conteniendo cada una 50 g de UF_4 natural irradiado durante 120 horas a un flujo neutrónico de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ y sometido a un enfriamiento de 48 horas. Se supone que las cápsulas son transportadas independientemente.

Los cálculos necesarios para la determinación del blindaje^(*) han sido realizados de acuerdo con el esquema de la Fig. 2.3, con la sola restricción de que en la obtención del espectro energético gamma sólo se han considerado los productos de fisión contenidos en la cápsula irradiada con actividades acumuladas superiores a 5 mCi. En la Fig. 5.13 se pre

(*) Se agradece la colaboración de D. Antonio García Rote-llar en la realización de los cálculos de blindaje.

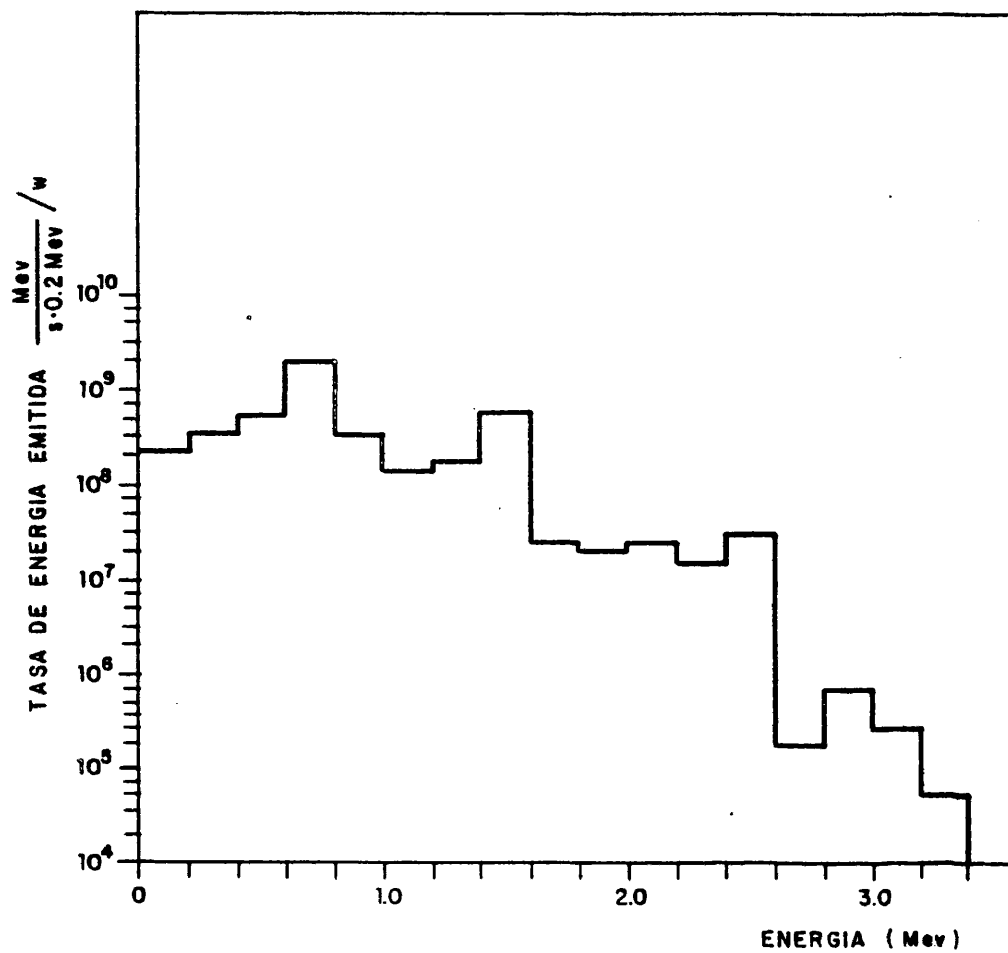


Fig. 5.13.- Espectro de emisión gamma de la fuente de productos de fisión.

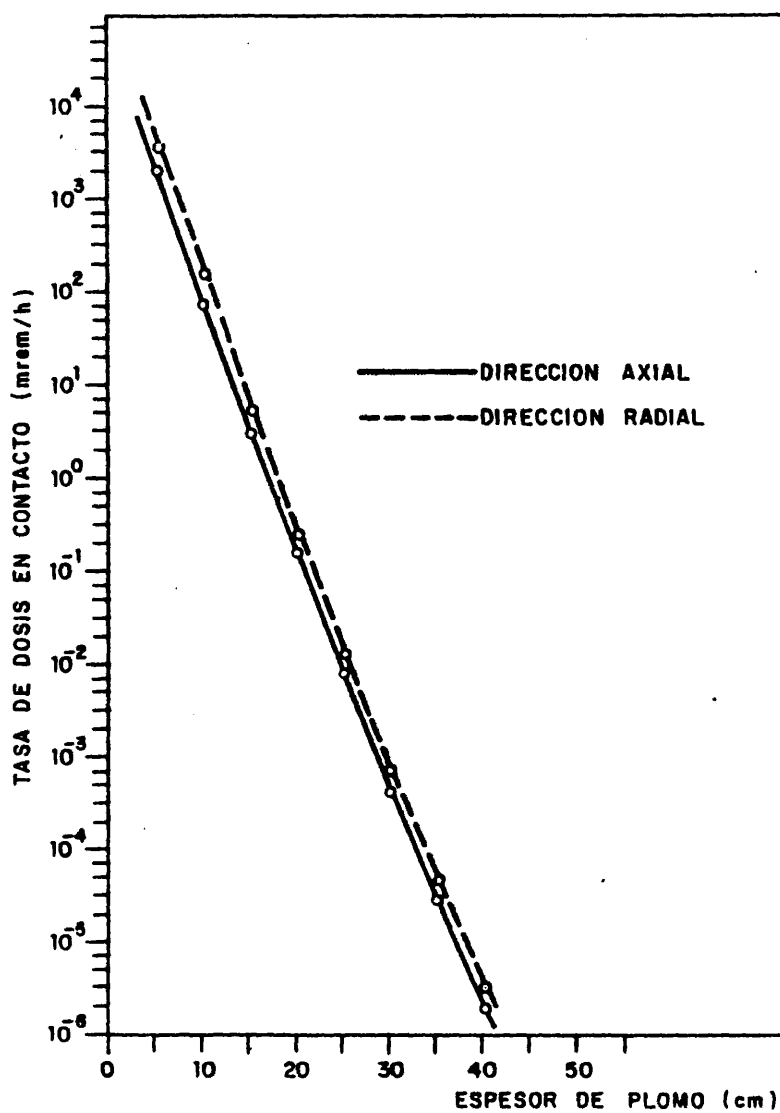


Fig. 5.14.- Espesor de blindaje de Pb para la fuente de productos de fisión (en las direcciones axial y radial).

senta el espectro de emisión por grupos de 0,2 Mev.

Finalmente, el programa SABINE, considerando la potencia desarrollada en la muestra (26,5 w), calcula la tasa de dosis en contacto, en las direcciones axial y radial, para distintos espesores de blindaje de plomo, tal como se presenta en la Fig. 5.14.

Los espesores requeridos del blindaje cilíndrico de plomo son los que se leen en la mencionada figura que, para la tasa de dosis de 2,5 mrem/h, resultan ser del orden de 16 cm en ambas direcciones (axial y radial).

Si en lugar de utilizar como blanco de irradiación UF_4 , se hubiese empleado $NaUF_5$, la actividad de sodio-24, obtenida por activación neutrónica, hubiese sido de 0,30 Ci para una muestra de 57 g de $NaUF_5$ (equivale a 50 g de UF_4 , por lo que a contenido de material físil se refiere) irradiada 120 horas en un flujo neutrónico de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ y sometida a un enfriamiento de 48 horas. Dicha contribución, a la actividad total de productos de fisión, aumentaría las necesidades de blindaje en 5 cm debido a la elevada energía de la radiación gamma del sodio-24 : 1,364 Mev (100 %) y 2,754 Mev (100 %).

Caso Industrial

Según se ha precisado anteriormente, el blanco de irradiación del proceso industrial puede estar constituido por 1 g de UF_4 altamente enriquecido (al 98 % en U-235), sometido a una irradiación de 120 horas en un flujo neutrónico

elevado (10^{14} n.cm⁻².s⁻¹) y seguido de un enfriamiento de 48 horas antes de ser transportado a los laboratorios radioquímicos donde se efectuará su tratamiento. En estas condiciones la potencia desarrollada en el blanco es de 3,7 kw.

Es evidente que, tanto la actividad de productos de fisión como el espectro energético de la radiación gamma emitida por éstos, cuando se refieren a la potencia unitaria de fisión desarrollada en la muestra, son idénticos a los calculados en el caso piloto anteriormente expuesto, por lo que son válidos los resultados allí presentados.

En el caso industrial el blanco se ha dispuesto en forma de capa cilíndrica de espesor despreciable (1 g UF₄ sobre 157 cm²). A efectos de calcular el espesor de blindaje necesario ha tenido que recurrirse a una estimación por métodos analíticos, ya que el programa SABINE, utilizado para el caso piloto, no es válido para fuentes bidimensionales como la anteriormente descrita.

Los métodos analíticos utilizados han sido tomados de Jaeger (1968), empleando los sistemas de modelización allí recomendados, esto es, considerando que la fuente cilíndrica es asimilable a una lineal situada en contacto con la superficie interna del blindaje en la zona más próxima al punto en donde se mide la tasa de dosis. Estas consideraciones, además de ser una buena aproximación, resultan ser unas hipótesis de cálculo conservadoras, que conducen

a un espesor de blindaje cilíndrico de 32 cm.

Como puede observarse, en comparación con el caso anterior, el aumento por un factor 140 de la potencia de fisión generada en el blanco, supone una duplicación del espesor de blindaje para reducir la tasa de dosis a 2,5 mrem/h, admitida para personal profesionalmente expuesto.

5.2. INSTALACION MOIXE

La instalación de producción de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, que se ha denominado MOIXE, está concebida para llevar a cabo la apertura de la cápsula de irradiación y el conjunto de operaciones descrito en el procedimiento (véase 3.1.3.) en orden a obtener, como productos finales, los radisótopos citados a partir de un haluro de uranio (IV) irradiado con neutrones.

La instalación, que se describe a continuación, es válida para blancos de UF_4 irradiados, ya que la presencia de sodio-24, generado por activación neutrónica en el $NaUF_5$, puede tener implicaciones de diseño que se describirán como alternativa en el momento correspondiente.

Como principio básico de diseño, la instalación MOIXE debe satisfacer las exigencias impuestas por la Protección Radiológica a fin de reducir, por debajo de los niveles admitidos, las irradiaciones externas e internas del personal encargado de su manipulación. Para ello se recurre a sistemas de blindaje, confinamiento y ventilación.

Habida cuenta del fraccionamiento de radionucleidos que se produce en el procedimiento operativo, los requerimientos de blindaje disminuyen a medida que se van segregando fracciones significativas, las cuales pueden purificarse con mayor facilidad en recintos independientes en donde, además, es más fácil evitar contaminaciones cruzadas. Todo

ello ha conducido a disponer un esquema para la instalación MOIXE como el que se presenta en la Fig. 5.15, en donde hay un recinto (MOIXE-1), altamente blindado, en el que se verifica la apertura de la cápsula, el ataque-filtración y la adsorción en la columna de plata, mientras que los restantes recintos de purificación de yodo-131 (MOIXE-2), de molibdeno-99 (MOIXE-3) y de xenón-133 (MOIXE-4), tienen requerimientos de blindaje mucho menores, con residuos bien caracterizados y de radiotoxicidad sensiblemente inferior. Conviene hacer notar que el diseño de la instalación presentado en la Fig. 5.15, es un esquema conceptual en el que se quiere indicar que se trata de compartimentos estancos independientes, lo que no implica, necesariamente, la separación física de los distintos recintos que la componen. La disposición final vendrá determinada por factores tales como: ahorro de blindaje, facilidad de intercomunicación, accesibilidad para reparaciones, comodidad de manipulación, etc.

En cuanto a los residuos radiactivos, generados en cada recinto, se seguirá el principio de su contención individualizada hasta su decaimiento, si ello es posible, o hasta su evacuación periódica en forma controlada.

Un problema en estrecha relación con el del confinamiento de los radionucleidos es el de la ventilación. Puesto que la consecución de un confinamiento perfecto es difícil de lograr, la ventilación está destinada a impedir que el aire contaminado penetre en los locales donde existe personal. En general, una instalación de ventilación adecuada

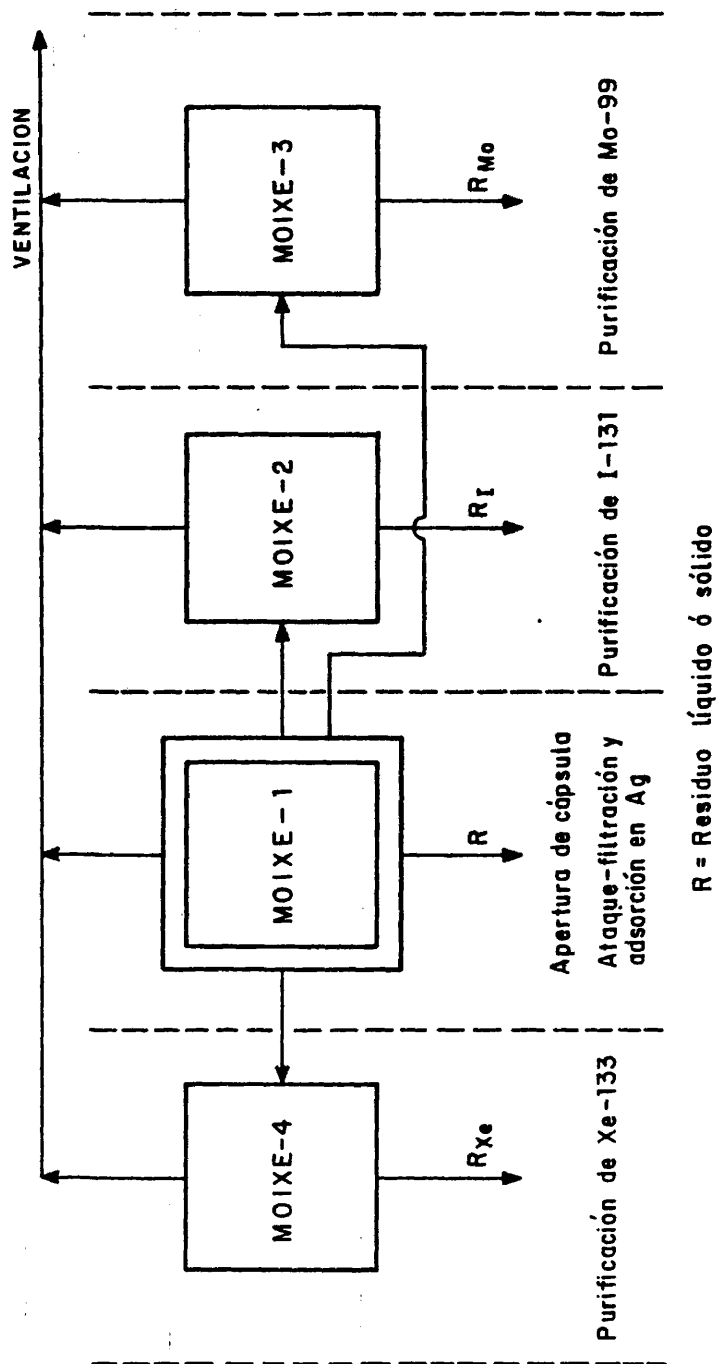


Fig. 5.15.- Elementos esenciales de la instalación MOIXE.

debe ser garantía de que las cantidades de sustancias radiactivas descargadas en el ambiente sean tales que la intensidad de la dosis de radiación recibida, bien por la población en general o por el personal profesionalmente expuesto de la instalación nuclear, no rebasen los valores fijados en las normas internacionales (véase Tabla 2.5).

En el diseño del sistema de ventilación debe tenerse en cuenta:

- a) El balance entrada-salida para evitar fallos en el sistema de extracción y mantener negativo el gradiente de presión.
- b) La necesidad de situar filtros, previamente al extractor, a fin de retener los aerosoles y polvo radiactivo y evitar la salida de posibles contaminantes. Los regímenes de ventilación más empleados están comprendidos entre 6 y 10 renovaciones/hora (Colección de Seguridad nº 17 del OIEA, 1967).
- c) La utilización de trampas criogénicas de carbón activo para la retención de gases nobles; y
- d) La desconexión del sistema de ventilación, en caso de accidente, a través de un control fácilmente asequible.

5.2.1. Celda MOIXE-1

La celda MOIXE-1 constituye el recinto más crítico de toda la instalación MOIXE, ya que en ella se efectúan aquellas operaciones del procedimiento operativo que

entrañan un mayor riesgo radiológico, a la vez que alberga el conjunto total de los productos de fisión.

La celda MOIXE-1 está concebida para efectuar en su interior: la recepción de la cápsula de irradiación, su apertura, mediante una máquina de corte, el ataque alcalino del blanco irradiado, la filtración subsiguiente para la separación de las fases sólida y líquida y la adsorción del yodo, presente en la solución alcalina, en una columna de plata metálica; mientras que la corriente gaseosa, generada durante la metátesis, es conducida a la celda MOIXE-4, en donde se procede a la recuperación del xenón-133 del resto de los gases nobles de fisión. La Fig. 5.16 ofrece una representación esquemática del conjunto de operaciones que se efectúan en la celda MOIXE-1.

Como resultado de las operaciones citadas, además de las corrientes gaseosa y líquida de interés, se originan una serie de residuos radiactivos sólidos, líquidos y gaseos constituidos por:

a) Sólidos:

- Residuo activo de hidróxidos de uranio y productos de fisión.
- Filtro y cápsula de irradiación.

b) Líquidos:

- Solución alcalina utilizada para la limpieza del equipo, una vez finalizado el procesado.

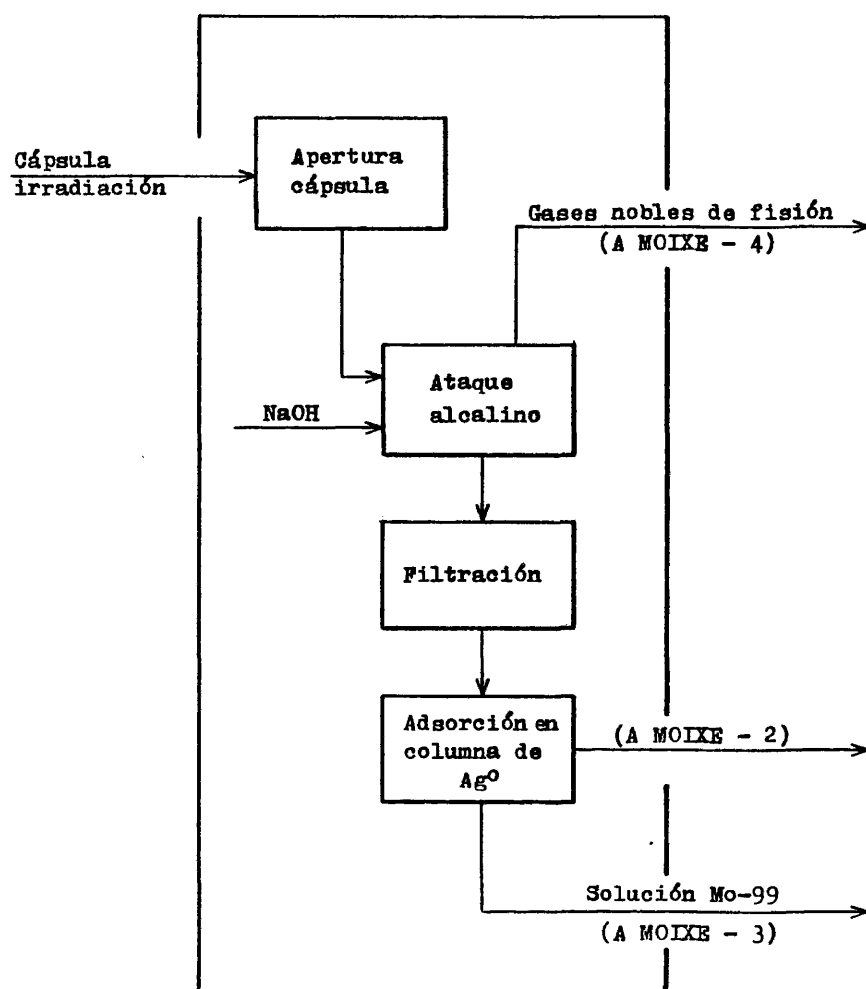


Fig. 5.16.- Conjunto de operaciones que se efectúan en la celda MOIXE-1.

c) Gaseosos:

- Fugas accidentales de gases nobles de fisión.

Los residuos sólidos y líquidos se recogen de acuerdo con su naturaleza y características. Se dispone de dos tanques para residuos sólidos; en uno de ellos se almacenan aquellas partes del equipo no reutilizables y ligeramente contaminadas, mientras que el segundo se destina a albergar el residuo sólido activo resultante del ataque químico.

Los residuos líquidos alcalinos se recogen en otro tanque, debiéndose considerar la incorporación de un sistema de recogida de fugas o drenajes que, accidentalmente, pudieran producirse.

Por su parte, las fugas gaseosas que se originen serán tratadas a través del sistema de ventilación de la celda, de acuerdo con los criterios que se han expuesto en el apartado anterior.

En la estimación del espesor de blindaje de plomo necesario, para la celda MOXIE-1, se han considerado los dos casos, piloto e industrial, a que se hizo referencia en el apartado 5.1.3.

Para el caso piloto (100 g de UF_4 irradiado 120 horas a un flujo neutrónico de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, y sometido a un enfriamiento de 48 h) el espectro de emisión gamma de la fuente corresponde con el presentado en la Fig. 5.13. Se ha

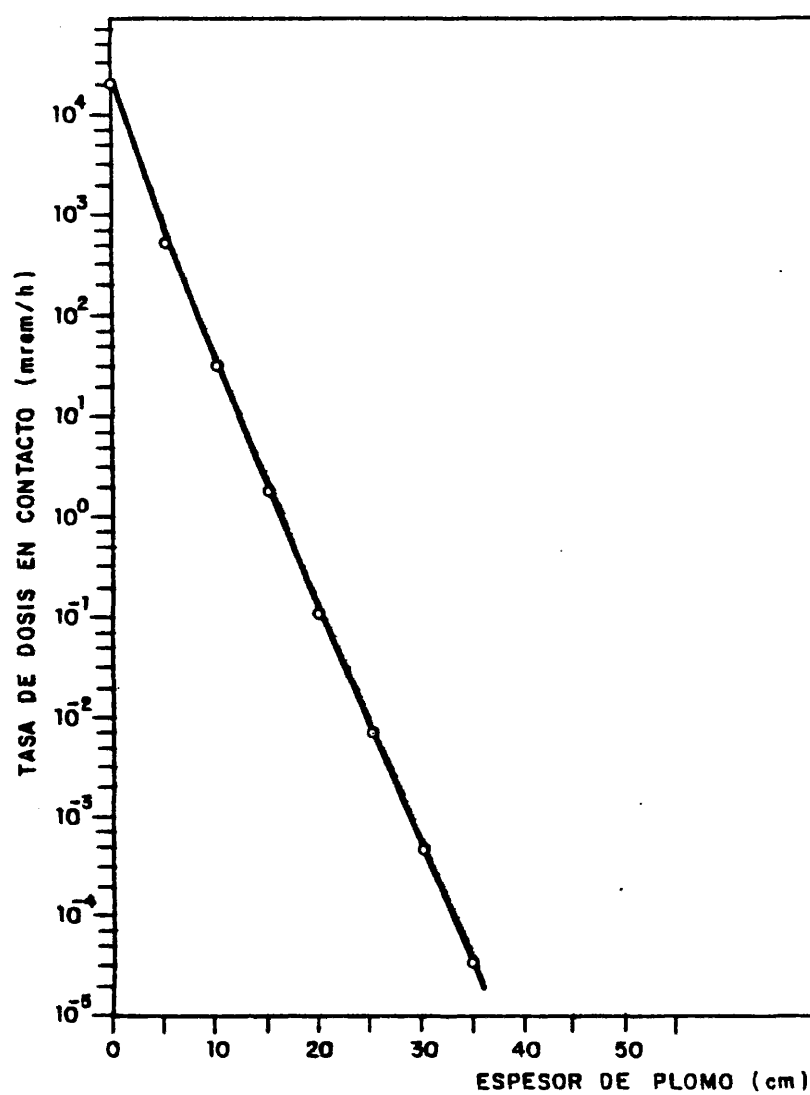


Fig. 5.17.- Espesor de blindaje de Pb para la celda MOIXE-1.

adoptado como forma de la fuente la esférica, por serlo el matraz de reacción, con un volumen equivalente a 2 litros. A efectos de cálculo se han utilizado los programas mencionados para la estimación del blindaje, considerando que entre la fuente y el blindaje hay una distancia de 25 cm, de forma que la reducción de la tasa de dosis (en mrem/h) con el espesor de blindaje de plomo (en cm) es la que se muestra en la Fig. 5.17, siendo suficiente un espesor de 16 cm para disminuir la tasa de dosis a los niveles radiológicamente permitidos.

Para el caso industrial (1 g de UF_4 enriquecido al 98 % en uranio-235, irradiado durante 120 horas a un flujo neutrónico de 10^{14} n.cm⁻².s⁻¹, y sometido a un enfriamiento posterior durante 48 h) se ha considerado, asimismo, un modelo de fuente esférica, si bien en esta ocasión, y debido a sus dimensiones (100 ml de volumen), se le ha asimilado a una puntual. En estas circunstancias resulta válido también, el espectro de emisión gamma de la Fig. 5.13, habiéndose calculado el espesor de blindaje de plomo necesario por métodos analíticos (Jaeger, 1968), obteniéndose que es igual a 24 cm cuando se considera una distancia de 25 cm entre la fuente y el blindaje.

5.2.2. Celda MOIXE-2

La celda MOIXE-2, destinada a la purificación del yodo-131, está concebida para llevar a cabo el conjunto de operaciones físicas y químicas que permiten: la recu

peración de los radioyodos desde la columna de plata, por elución con una solución sulfuro; la oxidación de los iones sulfuro a la forma de ión sulfato o S^0 , y la destilación convencional de esta solución, a fin de obtener los radioyodos exentos de cualquier otro contaminante radiactivo. La Fig. 5.18 ofrece, de forma esquemática, una representación del conjunto de operaciones que se lleva a cabo en la celda MOIXE-2.

Los residuos generados, en esta etapa de procesado, son:

- a) Sólidos: Columna de Ag^0 .
- b) Líquidos: Aguas madres de destilación (H^+).
- c) Gaseosos: Fugas accidentales de I_2 durante la destilación.

En orden a evacuar estos residuos debe preverse el empleo de dos tanques, uno para los residuos sólidos y otro para los líquidos. Por su parte, la ventilación de la celda debe estar provista de un filtro de carbón activo, a fin de retener los radioyodos que pudieran escaparse.

Es importante también, prever un sistema para la recuperación del xenón-133, que se genera por decaimiento radiactivo del yodo-133, a fin de incorporarlo a la celda MOIXE-4, para su acondicionamiento a la forma química del producto final de xenón-133.

Para el cálculo del espesor de blindaje de plomo necesario se han considerado los siguientes radisótopos del

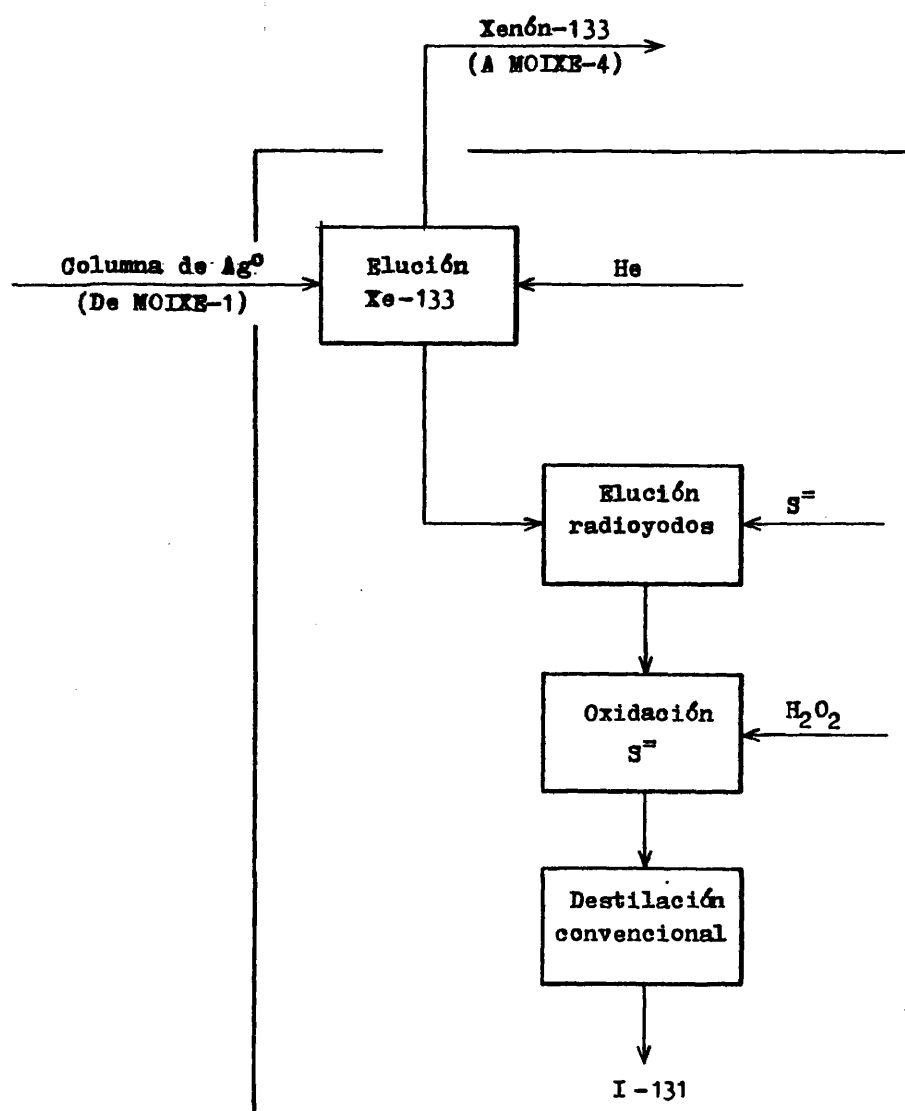


Fig. 5.18.- Conjunto de operaciones que se efectúan en la celda MOIXE-2.

yodo, con las actividades^(*) que se especifican a continuación:

<u>Radisótopo</u>	<u>Actividad (Ci/w)</u>
I-131	$7,92 \times 10^{-3}$
I-132	$1,68 \times 10^{-2}$
I-133	$1,17 \times 10^{-2}$
I-135	$6,42 \times 10^{-4}$

De dicha información y por aplicación de los programas FUENTE y GRUPO, se ha obtenido el espectro de emisión gamma de la fuente, que se presenta en la Fig. 5.19.

Debido a las reducidas dimensiones de la columna de Ag^0 (3 a 5 g), en donde se encuentran retenidos los radioyodos, la fuente gamma se ha considerado puntual; estimándose el espesor de blindaje necesario por aplicación de los métodos analíticos pertinentes (Jaeger, 1968). Los resultados obtenidos demuestran que éste es igual a 12 y 23 cm de plomo, para el caso piloto e industrial respectivamente, habiendo considerado 25 cm de distancia entre la fuente gamma y el blindaje.

Dichos espesores pueden reducirse, considerablemente, si la columna de Ag^0 , una vez retenidos los radioyodos, se

(*) Se refieren a la irradiación de un blanco de UF_4 durante 120 horas, seguida de un enfriamiento de 48 horas.

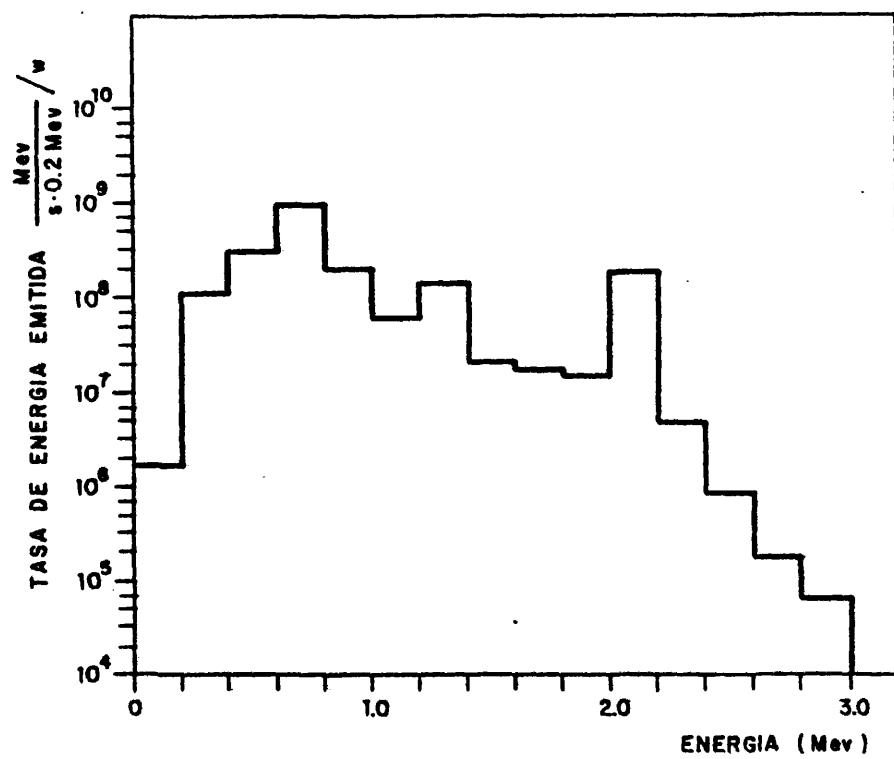


Fig. 5.19.- Espectro de emisión gamma de la fuente de radioyodos.

mantiene en la celda MOIXE-1 una semana, durante la cual desaparecerían, por decaimiento radiactivo, la mayor parte de los yodos radiactivos, permaneciendo tan sólo el yodo-131. A continuación, la columna de Ag^0 se trasladaría a la celda MOIXE-2. Esta forma de proceder contribuiría a lograr, asimismo, una gran pureza radionucleídica del yodo eluido de la columna.

5.2.3. Celda MOIXE-3

La celda MOIXE-3, destinada a la purificación del molibdeno-99, alberga el equipo necesario para hacer posible: la recuperación del molibdeno-99 desde la solución alcalina, que se obtiene como efluente de la columna de plata y su purificación, en orden a obtener un producto que satisfaga las condiciones de pureza radioquímica exigidas para su posterior uso biomédico. La Fig. 5.20 muestra, de forma esquemática, el conjunto de operaciones que se realizan en la celda MOIXE-3.

Los residuos generados durante la purificación del molibdeno-99 son:

- a) Líquidos: De naturaleza ácida conteniendo, principalmente, cesio-137 junto con trazas de radisótopos del telurio y rutenio.
- b) Gaseosos: Generados en la volatilización de posibles trazas de radioyodos, existentes en la solución alcalina, durante el proceso de neutralización-acidificación.

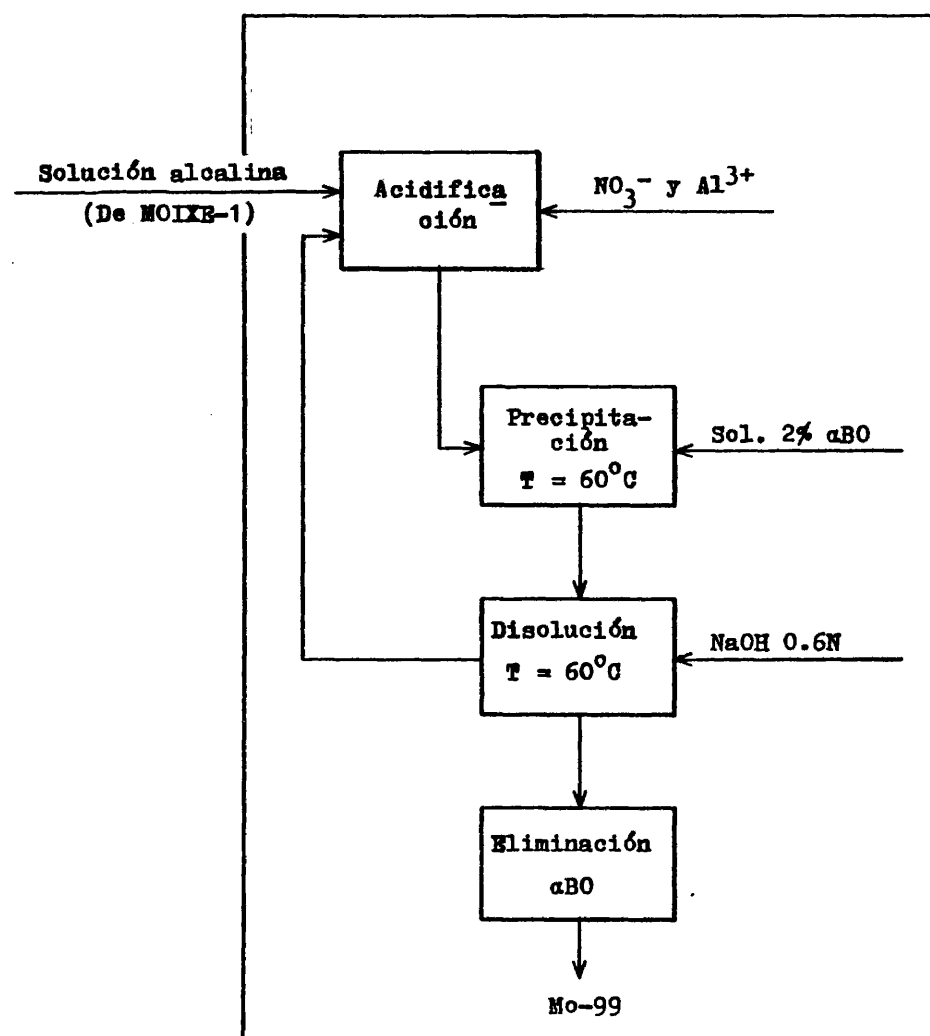


Fig. 5.20.- Conjunto de operaciones que se efectúan en la celda MOIXE-3.

En virtud de ello, la celda MOIXE-3 está provista de un tanque para la colección de los residuos líquidos ácidos, mientras que, el sistema de ventilación de la celda deberá estar provisto de un filtro de carbón activo para la retención de los radioyodos.

En la estimación del espesor de blindaje de plomo necesaria se han considerado los siguientes radionucleidos, con las actividades⁽¹⁾ que se indican a continuación:

<u>Radionucleido</u>	<u>Actividad (Ci/w)</u>
Mo-99	$2,3 \times 10^{-2}$
Cs-136	$1,2 \times 10^{-5}$
Cs-137	$3,4 \times 10^{-5}$

a partir de estos datos y con ayuda de los programas ya mencionados para el cálculo de blindaje, se ha obtenido el espectro de emisión gamma de la fuente que se representa en la Fig. 5.21.

Para el cálculo del espesor de blindaje de plomo se ha utilizado el programa SABINE, considerando que la fuente es cilíndrica con las siguientes características:

- Caso piloto: Diámetro 10 cm y altura 25 cm
- Caso industrial: Diámetro y altura 5 cm

y una distancia de 25 cm entre la fuente y el blindaje.

(1) Véase pie de página 188.

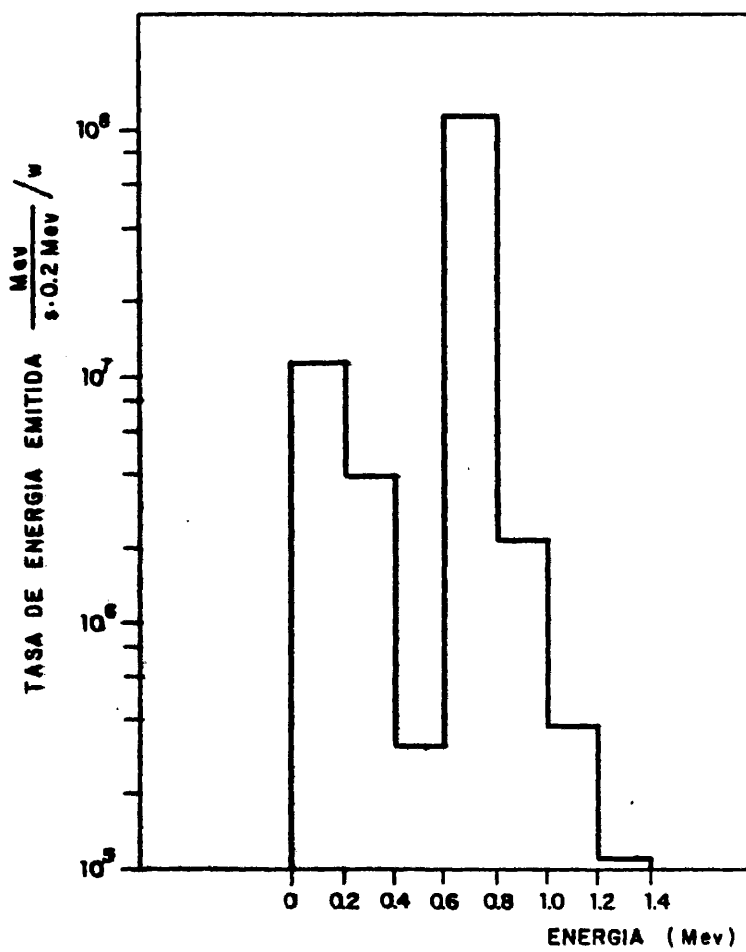


Fig. 5.21.- Espectro de emisión gamma de la fuente de Mo - Cs.

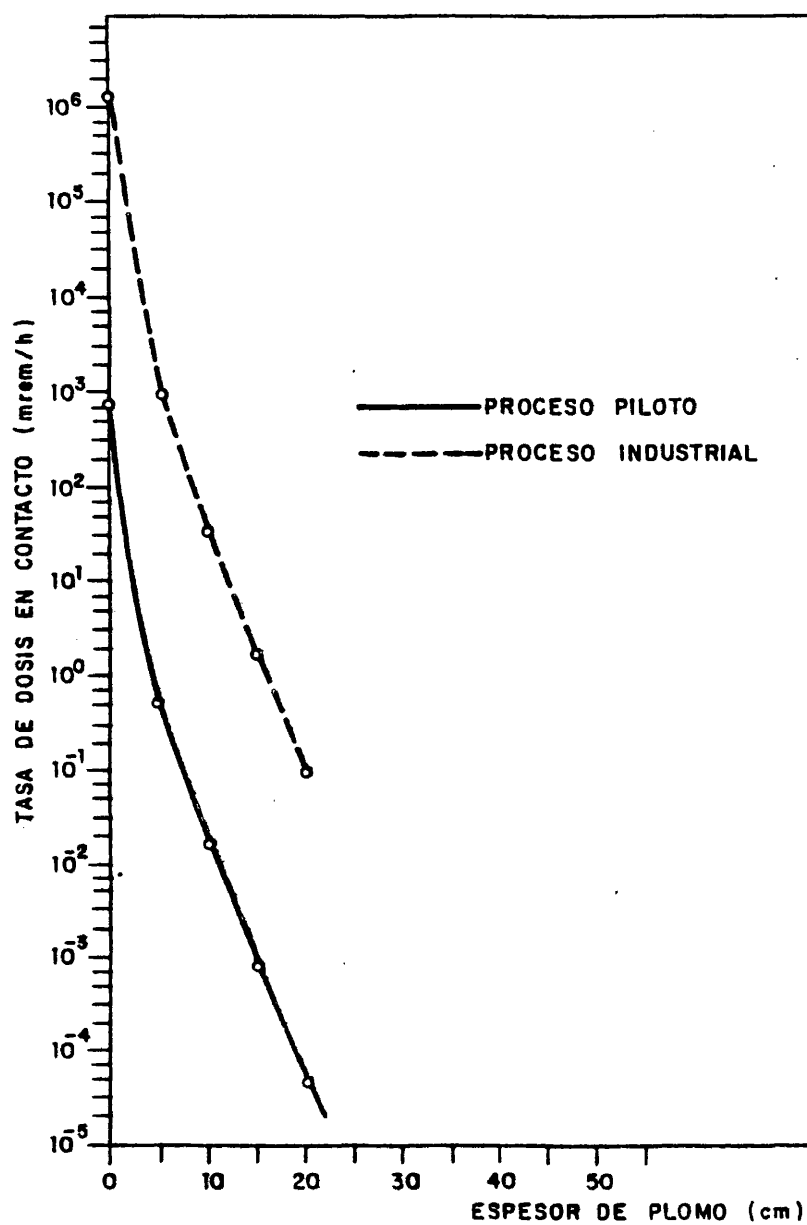


Fig. 5.22.- Espesor de blindaje de Pb para la celda MOIXE-3.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 5.22 en donde puede observarse que, para una tasa de dosis de 2,5 mrem/h, los espesores de blindaje de plomo necesarios son de 3 y 12 cm para el caso piloto e industrial, respectivamente.

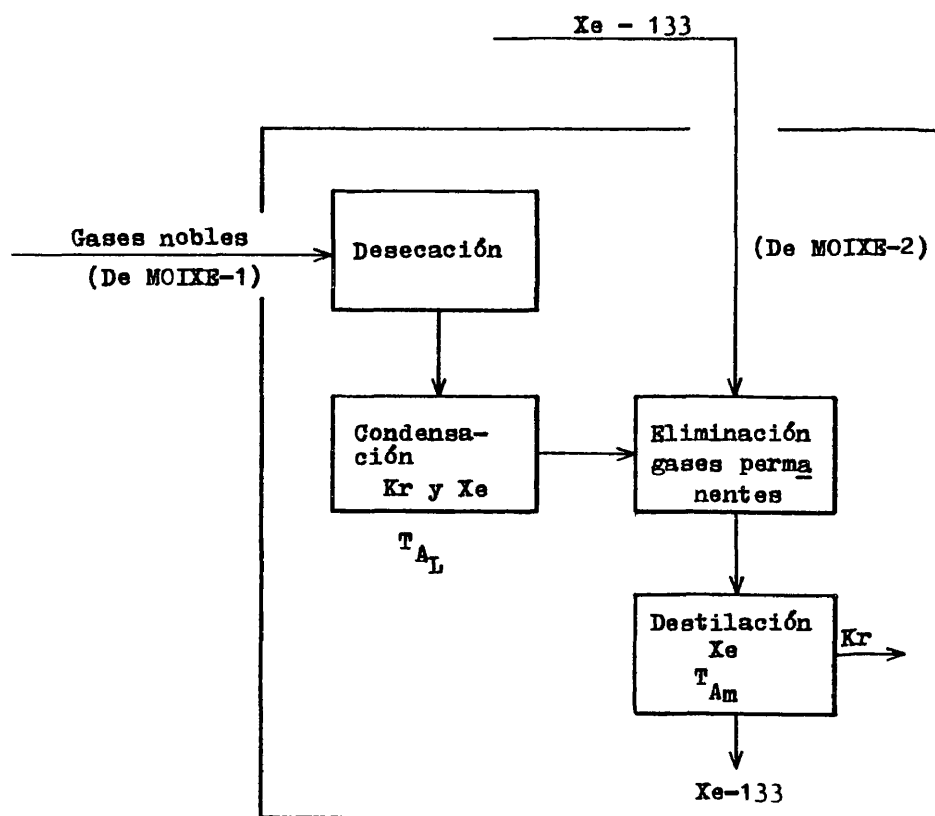
Si el blanco de irradiación en lugar de UF_4 fuese $NaUF_5$, se produciría la presencia de sodio-24 en la solución alcalina efluyente de la columna de plata; por esta razón y debido a la alta energía de la radiación gamma emitida por el sodio-24 (Cf. 5.1.3.), deberían efectuarse en la celda MOIXE-1 las operaciones de acidificación y precipitación del molibdeno y utilizar la celda MOIXE-3 para llevar a cabo la disolución del precipitado obtenido y la purificación de la disolución alcalina de molibdeno-99.

5.2.4. Celda MOIXE-4

La celda MOIXE-4, destinada a la purificación del xenón-133, tiene como funciones básicas: la retención de los gases liberados durante el proceso de ataque alcalino, la eliminación de los gases permanentes, que pueden haber sido re-tenidos y la recuperación de los radisótopos del xenón por separación de los del criptón. Una secuencia detallada de dichas operaciones se recoge en la Fig. 5.23.

Los residuos que se generan son, únicamente, gaseosos, constituidos por fugas accidentales de gases nobles de fisión; a fin de evitar su salida al exterior, el sistema de ventila-

196



T_{A_L} = Temperatura del aire líquido.

T_{A_m} = Temperatura ambiente.

Fig. 5.23.- Conjunto de operaciones que se efectuan en la celda MOIXE-4.

ción de la celda deberá estar provisto de un filtro de carbón activo mantenido a la temperatura del nitrógeno líquido.

Para la estimación del espesor de blindaje de plomo necesario se han considerado los siguientes radionucleidos, con las actividades^(*) que se indican a continuación:

<u>Radionucleidos</u>	<u>Actividad (Ci/w)</u>
Kr-85m	$6,8 \times 10^{-6}$
Kr-85	$2,1 \times 10^{-6}$
Kr-88	$2,3 \times 10^{-7}$
Xe-131m	$1,4 \times 10^{-5}$
Xe-133	$2,3 \times 10^{-2}$
Xe-133m	$6,4 \times 10^{-4}$
Xe-135	$7,5 \times 10^{-3}$
Xe-135m	$3,0 \times 10^{-4}$

A partir de estos datos y con ayuda de los programas ya mencionados para el cálculo de blindajes, se ha obtenido el espectro de emisión gamma que se muestra en la Fig. 5.24.

A continuación, y por aplicación del programa SABINE, considerando como forma de la fuente la cilíndrica (tanto

(*) Véase pie de página 188.

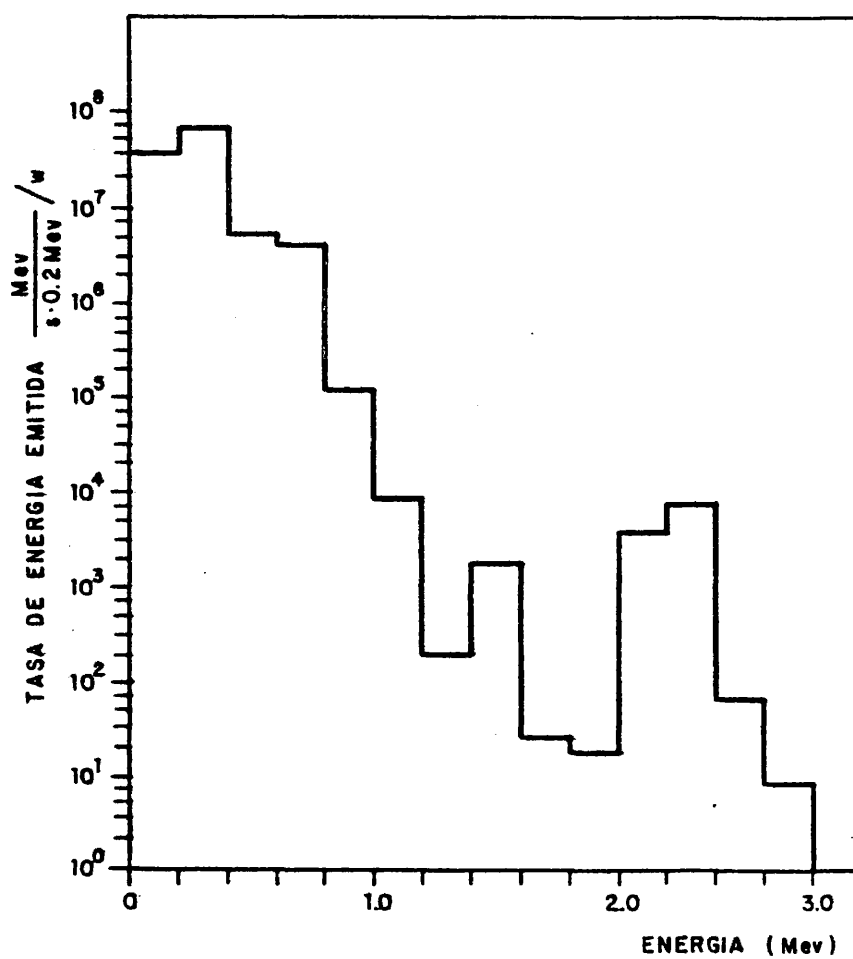


Fig. 5.24.- Espectro de emisión gamma de la fuente de gases nobles de fisión.

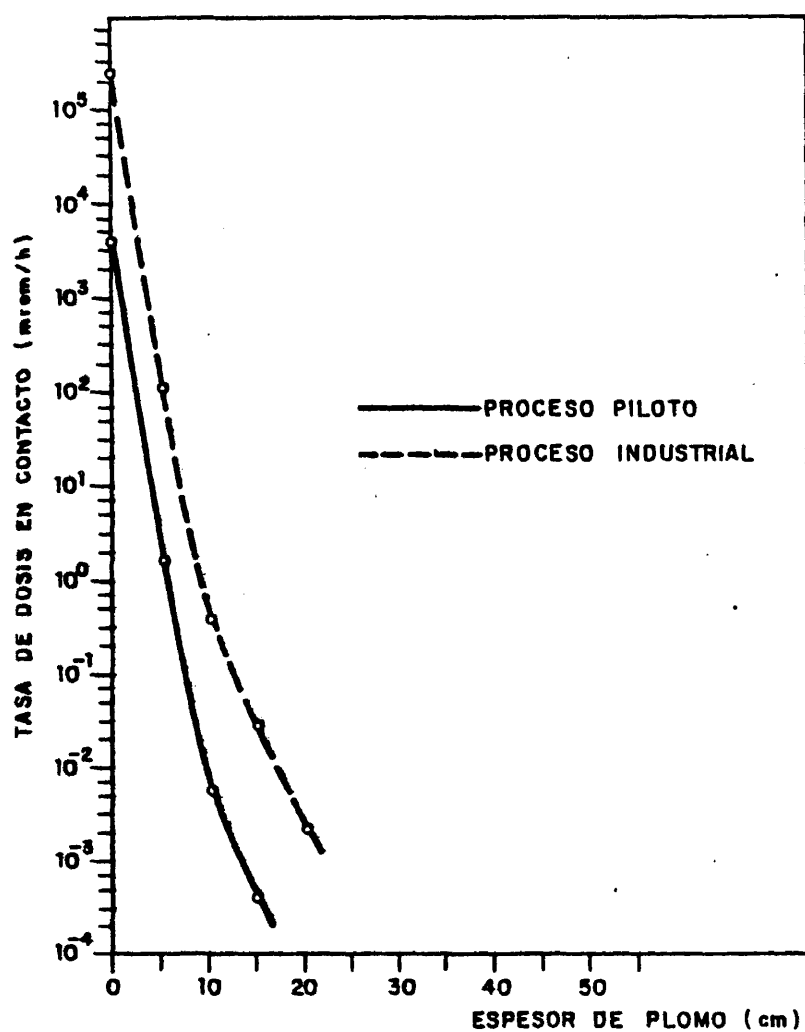


Fig. 5.25.- Espesor de blindaje de Pb para la celda MOIKE-4.

para el caso piloto como para el industrial se ha considerado un cilindro de 14 cm de altura y 6,5 cm de diámetro) y 25 cm entre la fuente y el blindaje, se ha obtenido la variación de la tasa de dosis con el espesor de blindaje de plomo que se muestra en la Fig. 5.25, a partir de ella puede comprobarse que los espesores necesarios para el blindaje de la celda MOIXE-4, según se trate del caso piloto o industrial, son de 4 y 7 cm respectivamente, a fin de cumplir los requisitos impuestos por la normativa vigente de Protección Radiológica.

5.2.5. Correspondencia entre el proceso piloto e industrial

El estudio realizado hasta este momento, en el apartado 5 de esta Memoria, ha tenido por objeto sentar las bases de diseño para el desarrollo de la instalación MOIXE en donde se lleve a cabo el proceso a escala piloto.

La concepción, desde un principio, de que dicha experimentación representa tan sólo un escalón intermedio dirigido hacia el diseño de la futura instalación de producción industrial, justifica los cálculos comparativos realizados.

Los datos recogidos en la Tabla 5.2 ponen de manifiesto que, si bien la irradiación de 100 g de UF_4 natural en un flujo neutrónico de $2 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante 120 horas permite la experimentación a escala piloto, el mismo blanco, irradiado a un flujo de $10^{14} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ durante igual perio-

TABLA 5.2

Correspondencias entre el proceso piloto y los posibles procesos industriales

		PROCESO PILOTO	PROCESO INDUSTRIAL		
		UF ₄ (natural)	UF ₄ (natural)	UF ₄ (20 %)	UF ₄ (98 %)
IRRADIACION	Masa del blanco (g)	100	100	5	1
	Reactor	JEN-1	JEN-3	JEN-3	JEN-3
	Flujo neutrónico (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	2 x 10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹⁴	10 ¹⁴
	Mo-99 (Ci/semana)	1,32	66	94	92
	I-131 (Ci/semana)	0,43	21	31	30
	Xe-133 (Ci/semana)	1,22	61	87	85
	Pu-239 (g/semana)	8,6 x 10 ⁻⁵	4,2 x 10 ⁻³	1,6 x 10 ⁻⁴	8,6 x 10 ⁻⁷
	Blindaje de transp. (cm Pb)	16	32	32	32
ATAQUE-FILTRACION	Volumen NaOH 1N (ml)	1200	1200	60	20
	Portadores Mo y Ru (mg)	10	10	1	1
	Tiempo de reacción (h)	3	3	2	2
	Adsorción Mo-99 (%)	20 %	20 %	8 %	5 %
	Blindaje (cm Pb)	15	25	25	25
ADSORCION I-	gramos Ag ⁺	3	3	3	3
	ml 5(NH ₄) ₂ 10 ⁻² N	6	6	6	6
PURIFICACION Mo-99	Volumen NO ₃ H 6 N (ml)	250	250	12,5	4
	ml aBO (2 %)	25	25	10	10
	ml NaOH 0,6 N	25	25	25	25
	Blindaje (cm de Pb)	3	12	12	12
PURIF.-I-131	Blindaje (cm de Pb)	12	23	23	23
PURIF.-Xe-133	Blindaje (cm de Pb)	4	7	7	7
RESIDUOS	SOLIDOS	100 g	100 g	5 g	1 g
	LIQUIDOS (OH ⁻)	500 ml	500 ml	250 ml	100 ml
	LIQUIDOS (H ⁺)	1800 ml	1800 ml	180 ml	50 ml

do de tiempo, posibilita la obtención de 66 Ci de molibdeno-99, que está en el rango de los niveles de producción requeridos para el proceso a escala industrial.

No hay que olvidar, sin embargo, que frente al atractivo que presenta el empleo de blancos no enriquecidos, la utilización de muestras de compuestos de uranio natural origina una serie de inconvenientes que se cifran, básicamente, en la necesidad de emplear muestras de gran masa con lo que la actividad de molibdeno-99, obtenida en la irradiación, se reduce notablemente, debido al proceso de adsorción del mismo en la fase sólida durante la metátesis alcalina. Así, los 66 Ci de molibdeno-99 obtenidos quedan reducidos a unos 47 Ci, por el concepto arriba indicado, sin tener en cuenta el efecto del decaimiento radiactivo.

Este es uno de los factores determinantes a la hora de decidir la naturaleza del blanco de irradiación para la producción a escala industrial, ya que la obtención de niveles de actividad elevados de molibdeno-99 no se consigue con el empleo de blancos de compuestos de uranio natural de mayor masa, debido a la incidencia de la adsorción. Por ello, resulta evidente la necesidad de utilizar muestras de compuestos de uranio enriquecidas en el isótopo de masa 235, a fin de reducir la masa del blanco y, por tanto, la adsorción de molibdeno-99 (véase Tabla 5.2). En general, para lograr un elevado rendimiento de recuperación de molibdeno-99 deben emplearse muestras de pequeña masa (no superiores a 5 g) y

reducir al máximo el tiempo de procesamiento radioquímico, a fin de disminuir las pérdidas por decaimiento radiactivo. De otro lado, la irradiación de muestras de pequeña masa reduce el volumen de reactivos químicos necesarios, lo que se traduce en una disminución apreciable del volumen de residuos (véase Tabla 5.2).

La utilización de muestras altamente enriquecidas reduce, asimismo, la cantidad de plutonio-239, que se forma por captura neutrónica sobre el uranio-238 (Cf. 2.1.1. y 2.3.2.). Este aspecto es especialmente importante a la hora de considerar el reprocesado del residuo sólido activo, en orden a recuperar el uranio-235 no "quemado" y el plutonio-239 que se hubiera formado.

Por lo que a los requerimientos de blindaje se refiere, son tan sólo función del nivel de acumulación de productos de fisión que se alcanza y, por tanto, independientes de la masa de blanco utilizada.

A la vista de lo expuesto se concluye que la experimentación, a escala piloto, con la instalación MOIXE permitirá obtener información sobre parámetros relacionados con el proceso y, fundamentalmente, sobre los factores de descontaminación que se consiguen en las distintas etapas del procedimiento operativo; si bien se observa, a priori, la divergencia entre ambas instalaciones (piloto e industrial) en aspectos relacionados, básicamente, con la naturaleza y can-

- 204 -

tividad de masa del blanco, lo que incide en facetas básicas de la Ingeniería de diseño de cada una de ellas.

- - -

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El estudio desarrollado en la presente Memoria ha tenido por objeto sentar las bases de diseño de la instalación de producción de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, en base a los procedimientos radioquímicos elaborados en la investigación efectuada.

Ello ha permitido la adquisición de tecnología propia (patente de invención nº 503.843 de fecha 10-7-81), en orden a producir, a escala industrial, los mencionados radionucleidos, ya que en la actualidad la cobertura nacional de estos productos, para su uso biomédico, se lleva a cabo por importación.

Para alcanzar el objetivo propuesto se ha efectuado una revisión bibliográfica completa, que atiende, fundamentalmente, a los siguientes aspectos: propiedades nucleares más relevantes de los radionucleidos de interés en este estudio, métodos radioquímicos existentes para su obtención y propiedades fisico-químicas de los posibles blancos de irradiación.

Dicha información ha aportado, en una primera etapa, las bases fundamentales para el desarrollo de la experimentación y ha permitido obviar aquellas líneas de actuación preestablecidas que no conducían al objetivo originalmente propuesto.

Para la estimación de los niveles de acumulación de actividad que se alcanzan, de los distintos radionucleidos, du

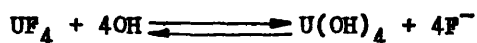
rante la irradiación del blanco, así como para la valoración del blindaje bajo el que deben realizarse las distintas operaciones del procedimiento, se han adaptado diferentes programas de cálculo existentes en la JEN (Esdora III y Sabine) y se han creado otros nuevos (Tegam, Grupo y Fuente).

La realización experimental de la presente investigación se ha llevado a cabo irradiando los blancos en el reactor nuclear JEN-1 y procesándolos en los laboratorios radioquímicos de actividad media de la División de Isótopos de la JEN. En ambos casos se ha contado con los medios, humanos y materiales, necesarios para el manejo y procesado de sustancias radiactivas, según los requisitos impuestos por la normativa vigente en materia de Protección Radiológica.

En la investigación realizada se han utilizado, extensivamente, técnicas de espectrometría gamma para el seguimiento y control de cada una de las etapas del procedimiento radioquímico desarrollado.

A tenor del objetivo perseguido y de acuerdo con la información bibliográfica obtenida, los medios disponibles y la investigación desarrollada, se ha concluido que el método más conveniente, para alcanzar el objetivo señalado, está basado en la irradiación de un haluro de uranio (IV), que permita la separación de los radionucleidos de interés con un reducido nivel de contaminación.

Ello ha sido realizado en base a la reacción de metátesis alcalina siguiente:



durante la cual se genera una fase gaseosa, que contiene los elementos de los gases nobles de fisión y otra alcalina, donde se encuentran los radionucleidos de naturaleza aniónica, quedando el resto de los productos de fisión adsorbidos en la fase sólida de hidróxido de uranio.

En la parte experimental, descrita en la presente Memoria, se expone el estudio de las variables que intervienen en los procesos de separación de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, y se demuestra la viabilidad del procedimiento desarrollado, en virtud del cual se han obtenido los siguientes rendimientos globales: 88 % para molibdeno-99, 86 % para yodo-131 y 95 % para xenón-133. Dichos rendimientos se han conseguido bajo las siguientes condiciones operativas:

- Alcalinidad libre, después de la metátesis, 1N.
- Adición de portadores (0,1 mg) de Ru (III) y de Mo (VI).
- Tiempo de reacción: 2 horas.
- Eliminación de la gran mayoría de los productos de fisión por simple filtración.
- Separación de los radioyodos de fisión por adsorción-elución, en medio alcalino, sobre una columna de plata.
- Purificación del molibdeno-99 por precipitación con alfa benzoín oxima.
- Purificación del yodo-131 por destilación ácida oxidante.

- Purificación del xenón-133 por destilación criogénica.

El procedimiento radioquímico elaborado es, operativamente, muy sencillo, realizándose sus partes más críticas, desde el punto de vista de la Protección Radiológica, en las condiciones de mínimo riesgo.

Tanto la naturaleza del blanco irradiado como el procedimiento de ataque, en medio alcalino no oxidante sin generación de gases, así como la adsorción de los radioyodos en medio alcalino sobre una columna de plata, son tres aportaciones singulares de este estudio, de las cuales no se tiene referencia bibliográfica previa. Una ventaja adicional es la obtención simultánea, mediante un procedimiento único, de los radionucleidos yodo-131 y xenón-133 junto con el molibdeno-99, que constituye el objeto principal del presente trabajo.

De acuerdo con los niveles de actividad manejados en esta investigación se estima que, los productos obtenidos tienen la pureza radiactiva necesaria para los usos biológicos a que se destinan. No obstante, ello debe ser confirmado llevando a cabo el procedimiento a escala piloto, en donde se podrá multiplicar por un factor de 10^3 , respecto a los ensayos de laboratorio aquí descritos, el nivel de actividad manejable, razón por la cual se han desarrollado las bases de diseño del procedimiento a escala piloto.

En virtud de la simplicidad del método puesto a punto,

el diseño de la instalación piloto es concebible como un con junto de cuatro celdas individuales, de las cuales solo una, aquélla en la que se verifica el ataque, tiene unos requer mientos de blindaje elevados, mientras que las restantes, de purificación de los radionucleidos, presentan unas exigen cias de blindaje muy inferiores. Todo ello confiere gran ver satilidad operativa a la ejecución de las diversas partes de que consta el procedimiento, el cual permite conjugar el cum plimiento de las normas de Protección Radiológica con unos mí nimos espesores de blindaje. El estudio efectuado concluye con el enunciado esquemático de las bases de diseño de cada una de estas celdas, así como de las interconexiones neces rias entre ellas.

CONCLUSIONES

1. Se ha demostrado, a escala de laboratorio, la viabilidad de un procedimiento único para la producción simultánea de molibdeno-99, yodo-131 y xenón-133, a partir de un fluoruro de uranio (IV) irradiado con neutrones.
2. Se ha demostrado la utilidad, para los objetivos del procedimiento desarrollado, de dos de las aportaciones originales de este estudio: la metátesis alcalina del UF_4 y la adsorción-elución de los radioyodos, en medio alcalino, sobre una columna de plata metálica.
3. El medio alcalino, bajo el cual se desarrolla el procedimiento operativo, representa la materialización de las mejores condiciones previsibles de Protección Radiológica, al minimizar los riesgos de contaminación por volatilización, especialmente de los radioyodos de fisión.
4. El procedimiento elaborado tiene una alta eficacia separativa, ya que en el ataque se separa la fracción gaseosa, que contiene el xenón-133, y en la filtración subsiguiente la solución alcalina, que contiene el molibdeno-99 y el yodo-131, los cuales se aíslan mutuamente por adsorción del último sobre una columna de plata metálica.
5. La reacción de metátesis produce un elevado grado de descontaminación de la solución alcalina resultante de la misma, al generar una fase sólida residual de hidróxido de uranio sobre la cual quedan retenidos, por adsorción

o coprecipitación, la mayor parte de los productos de fisión.

6. La aplicación del procedimiento recomendado conduce a rendimientos globales de recuperación suficientemente satisfactorios (88 % para molibdeno-99, 86 % para yodo-131 y 95 % para xenón-133).
7. Las exigencias de blindaje que presenta la manipulación y procesamiento de blancos de NaUF_5 , debido al sodio-24 formado, excluye el uso de este material en el procedimiento a escala piloto, supuesto el uso de un fluoruro de uranio natural.
8. La simplicidad del procedimiento operativo desarrollado ha permitido concebir la instalación piloto como un conjunto de cuatro celdas individuales: la de desencapsulado y ataque por un lado y las tres de purificación por otro, que pertenezcan a dos niveles de blindaje diferentes, lo que permitirá optimizar el costo de su construcción.
9. La realización de los procesos de purificación, para cada uno de los radionucleidos de interés, en recintos separados permite obtener elevados factores de descontaminación, a la vez que confiere una gran versatilidad operativa a la ejecución de los mismos.
10. Las estimaciones efectuadas conducen a la necesidad de emplear fluoruro de uranio (IV) enriquecido para la producción industrial, a fin de alcanzar los niveles de ac-

- 212 -

tividad que garanticen la cobertura de la demanda nacional de molibdeno-99.

- - -

212 bis

7. BIBLIOGRAFIA

7. BIBLIOGRAFIA

- ARINO, H.; 1971 (véase Chem. Abts. 74, 1971)
- ARINO, H., KRAMER, H.; 1974. "Production of High Purity Fission Product molybdenum-99". United States Patent Office. 3,799.883.
- ARROL, W.J., CHADWICK, J., EAKINS, J.D.; 1956. "Progress in Nuclear Energy". Series 3, Vol. 1 pag. 356. Pergamon Press.
- ARROL, W.J., WILSON, E.J., EVANS, G.; 1964. "Radioisotope Conference". Vol. II. pag. 59-67.
- BAKER, P.S.; 1966. Informe USAEC, ORNL-P- 2190.
- BARRACHINA GOMEZ, M., DOMINGUEZ RODRIGUEZ, G.; 1963. "Energía Nuclear", pag. 80-94. (Octubre-Diciembre).
- BARRACHINA GOMEZ, M., VILLAR, M.A.; 1977. "Adsorción de yodo-131 libre de portador sobre plata metálica en medio alcalino". UI/RQ/40/I-3.
- BARRACHINA GOMEZ, M., VILLAR, M.A.; 1980. "Adsorción de $^{131}\text{I}^-$ sobre plata metálica en medio alcalino: estudio con trazadores radiactivos". XVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física y Química.
- BLOMEKE, J., TODD, M.; 1957. "Uranium-235 fission product production as a function of thermal neutron flux, irradiation time and decay time". ORNL.-2127.
- BOLTON, H.C.; 1866. Bull. soc. chim. París, (2) 6:450.
- CASE, F.N., ACREE, E.H.; 1965. Trans. Am. Nucl. Soc. 8, 171.
- CASE, F.N., ACREE, E.H.; 1966. Informe USAEC, ORNL-3840.
- COLLARD, G., PUT, M., BROOthaerts, J.; 1976. Proc. ERDA. "Air Clean. Conf. (Pub. 1977) 14(2), pag 947-56. (Cf. Chem. Abst. 89, 1978).

- CUNINGHAME, J.G.; 1977. "The status of fission product yield data (FPND) in 1977". AERE-R 8753.
- CHOPPIN, G.B., RYDBERG, J.; 1980. "Nuclear Chemistry Theory and Applications". Pergamon Press.
- DENIG, R., TRAUTMANN, N., HEHRMANN, G.; 1970. "Trennung von Spaltprodukten durch extraktionschromatographie". Journal of Radioanalytical Chemistry. Vol. 10, pag. 35-40.
- ERDTMANN, G., SOYKA, W.; 1975. "The gamma-ray lines of radionuclides, ordered by atomic and mass number". Journal of Radioanalytical Chemistry. Vol. 26, pag. 375-495.
- GARCIA ROTELLAR, A., GIL, E.; 1979. "Tabla general de emisores gamma. Programa Tegam". DSN/046/79.
- GARCIA ROTELLAR, A., GIL LOPEZ, E.; 1980a. "Programa Grupo". DSN/045/80.
- GARCIA ROTELLAR, A., GIL LOPEZ, E.; 1980b. "Programa Fuente". DSN/046/80.
- GIL LOPEZ, E.; 1979. "Programa Esdora III". DSN/011/79.
- GILLETE, J.H.; 1965. Informe USARC, ORNL-3802.
- GUERTHERT, A.; 1972. "Zentralinst. Kernforsch. Rossendorf", 239, pag. 79-86. (Cf. Chem. Abst. 86, 1973).
- GUMPRECHT, R.O.; 1968. "Mathematical Basis of Computer Code RIBD". DUN-4136.
- HEATH, R.L.; 1975. "Gamma-Ray Spectrum Catalogue Ge (Li) and Si (Li) Spectrometry". ANCR-1000-2.
- HECQ, R., SALACZ, J., TURCATO, L.; 1975. "Procédé de fabrication de Mo⁹⁹ et de Xe¹³³". Institut National des Radio-Éléments". Bélgica.
- ICRP. 1978. "Limits for Intakes of Radionuclides by Workers". Publicación nº 30. Pergamon Press.

- IQBAL, M., EJAZ, M.; 1978. Journal Radioanal. Chem. 47(1) pag. 25-8 (Cf. Chem. Abstr. 90, 1979).
- JAEGER, R.G.; 1970. "Engineering Compendium on Radiation Shielding". Springer-Verlag.
- KAHN, M., KLEINBERG, J.; 1977. "Radiochemistry of Iodine". NAS-NS-3062.
- KATZ, RABINOWITCH.; 1951. "The Chemistry of Uranium". Nat. nucl. serie VIII-5.
- KOBELT, G.; 1969. Patente francesa 1,580.811 (Cf. Chem. Abstr. 72, 1970).
- KOVACH, J.L.; 1978. (Cf. Chem. Abstr. 89, 1978).
- KRTEL, J., BULOVIC, V., MORAVEC, A.; 1972. "Separation of Mo by solvent extraction from fission products of uranium for mass spectrometric analysis". Radiochem. Radional. Lett. 9 n° 3, pag. 213-20 (Cf. Nucl. Sci. Abstr. 26, 1972).
- LAVI, N.; 1978. "The study of conditions for the preparation and application of $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}^m$ generators starting from irradiated Mo metal". Jour. Radional. Chem. 42, pag. 25-34 (Cf. Chem. Abstr. 88, 1978).
- LEDERER, M., HOLLANDER, J.M., PERLMAN, I.; 1967. "Table of Isotopes" sixth edition. Wiley.
- LEVIN, KOZYREVA-ALEXANDROVA, SOKOLOVA, ZALESSKY; 1979. "A sublimation generator for Tc-99m". Radioch. and Radionalyt. Letters 39 n° 2.
- LEWIS, R.E.; 1971. "Production of high specific activity Mo-99 for preparation of Tc-99m generators". Int. J. Appl. Radiat. Isotop. 22 (10) pag. 603-5 (Cf. Chem. Abstr. 75, 1971).
- LIUZZI, A., KEANEY, J., FREEDMAN, E.; 1972. J. Nucl. Med. 13, pag. 673-6.

- MANTELL, C.L.; 1951. "Adsorption". Chemical Engineering Series.
- MLADIK, J.; 1975. Patente alemana 114715/D.
- MOTOJIMA, K., TANASE, M.; 1976a. "Separation of ⁹⁹Mo from neutron-irradiated UO₂ by vacuum sublimation: apparatus and recovery of ⁹⁹Mo". Int. Journ. of Appl. Rad. and Isotp. Vol. 28, pag. 485-89.
- MOTOJIMA, K., IWASAKI, M., SUZUKI, K.; 1976b. "Separation of Mo-99 from neutron irradiated uranium" (Cf. Chem. Abstr. 84, 1976).
- MOTOJIMA, K., TANASE, M., SUZUKI, K., IWASAKI, M.; 1976c. "Preliminary study on sublimation separation of Mo-99 from neutron-irradiated uranium oxide". Int. J. Appl. Radiat. Isot. 27(9), pag. 495-8.
- MURAI, Y., MAKI, Y.; 1974. "Technetium-99m generator and its eluants". (Cf. Chem. Abstr. 80, 1974).
- NOVIKOV, A.I., GORDEEVA, L.N.; 1971. Radiokhimiya, 13, n° 6 pag. 883-6.
- NOVIKOV, A.I., RUZANKIN, V.I.; 1972. Radiokhimiya, 14, n° 4 pag. 505-11.
- OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY; 1969. "Recovery and Purification of molybdenum-99".
- OIEA; 1966. "The management of radioactive wastes produced by radioisotope users". Safety Series n° 12 STI/PUB/87.
- OIEA; 1967. "Techniques for controlling air pollution from the operation of nuclear facilities". Safety Series n° 17 STI/PUB/121.
- OIEA; 1969. "Manual on safety aspects of the design and equipment of hot laboratories" Safety Series n° 30 STI/PUB/169.

- OIEA; 1973. "Safe handling of radionuclides". Safety Series n° 1. STI/PUB/319.
- OIEA; 1979. "Manual on decontamination of surfaces". Safety Series n° 48. STI/PUB/483.
- OTTINGER, C.L.; 1970. "Radisotope Production Technology Development Meeting". Informe USAEC. CONF-700646.
- PASCAL, P.; 1967. "Nouveau Traité de Chemie Minerale". Tome XIV (4^e fasciculo).
- PONTI, C., PREUSCH, H., SCHUBART, H.; 1967. "Sabine, a one dimensional bulk shielding program". Euratom contract. n° 149-64-11. ISPD.
- RICHARDS, P.; 1964. "Tc-99m, Production and Chemistry". Informe USAEC. BNL-9032.
- SATORIE, Z., STOPEK, K.; 1969. "Preparation of Tc-99m generators". Radisotopy 10(4-5) pag. 715-38 (Cf. Chem. Abstr. 74, 1971).
- SCHEMELING, P.G.; 1970. Patente alemana 1,807.501.C (Cf. Chem. Abstr. 74, 1971).
- SIVARAMAKRISHNA, G., JADHAV, V.; 1976. "Preparation of High Purity Fission Produced Molybdenum-99". BARC-847.
- SMITH, E.M., HUFF, H.B.; 1972. "Tc-99m generator". Patente alemana 2,152.794 (Cf. Chem. Abstr. 77, 1972).
- TAKAHASHI, S., SHIKATA, E., AMANO, H.; 1970. "Fundamental properties of alumina adsorbent for radisotope production". J. Nucl. Sci. Technol. 7(3) pag. 130-6.
- TUCKER; 1962. "Die Produktion von trägerfreien Tc-132, I-131, Mo-99 und Tc-99 aus neutronenbestrahlten Uran durch fraktionierte sorption an aluminium oxyd". Atompraxis, 5, 163.

- UNDERHILL, D.W., GOLDIN, A.S.; 1973. "Noble gases Symposium". CONF-730915, pag. 336-48.
- UNDERHILL, D.W.; 1976. Proc. ERDA. Air Clean. Conf. (Pub. 1977) 14(2) pag. 957-63.
- WEBER, M., TRAUTMANN, N., MENKE, H., HERRMANN, G., KAPFRELL, N.; 1973a. "Rapid release of volatile fission products from solid uranium tetrafluoride". Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9(5), pag. 519-25.
- WEBER, M., TRAUTMANN, N., MENKE, H., HERRMANN, G., KAPFRELL, N.; 1973b. "Volatilization of fission products from solid U(IV) fluoride and other fluorides". Radiochimica Acta, 19(3) pag. 106-13.
- WILSON, E.J., DIBBS, H.P., RICHARDS, S., BAKINS, J.D.; 1958. Nucleonics 16(4). pag. 110-4.
- YAMABAYASHI, H.; 1979. "Neutron selfshielding factor of UO_2 pellets for Mo-99 production". JAERI-M-8074.
- YOSHIDA, M., YONEZAWA, CH., GUNJI, K.; 1971. "Separation of Mo in fission products by solvent extraction and extraction chromatography". (Cf. Chem. Abstr. 74, 1971).
- ZACHARIASEN, W.H.; 1949. Acta Cryst. 2-388.

